ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

современные проблемы

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

современные проблемы

1986

Под общей редакцией
академика
Я. М. КОЛОТЫРКИНА



МОСКВА «ХИМИЯ» 1986

УДК 541.1 (047)

УДК 541.1 (047)

Физическая химия. Современные проблемы. 1986. Ежегодник/Под ред. акад. Я. М. Колотыркина. — М.: Химия, 1986. — 264 с.

Шестую книгу ежегодника открывает обзор, посвященный физической химии синтетических жидкокристаллических полимеров. В следующих двух статьях рассмотрены проблемы гетерогенного катализа — связь между молекулярной структурой и селективностью и использование ЭВМ для разработки и исследования кинетических моделей сложных гетерогенных каталитических реакций. Темы еще двух обзоров — различные варианты использования современной ИК-спектроскопии. Это — исследование химии поверхности, адсорбции и катализа и изучение высокореакционных органических промежуточных продуктов после их низкотемпературной стабилизации в матрицах инертных газов. Два последних обзора посвящены современным физико-химическим методам — электрон-электронному двойному резонансу и рентгеноэлектронной спектроскопии.

Предназначена для научных работников и специалистов химической промышленности. Полезна преподавателям вузов, аспирантам и студентам старших курсов. Адресована всем, кто интересуется последними достижениями в физической химии.

Табл. 24. Ил. 82. Библиогр. список: 601 назв.

Ф $\frac{1805000000\text{-}146}{050(01)\text{-}86}$ 17-87

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая, шестая книга нашего ежегодного издания содержит обзоры последних достижений по новым актуальным направлениям современной физической химии, написанные, как и прежде, ведущими специалистами в соответствующих областях исследований.

Успехи физической химии, как и большинства других наук, связаны с дальнейшим развитием уже сложившихся ее разделов и с появлением принципиально новых направлений исследований. Одному из новых направлений посвящен обзор Н. А. Платэ, знакомящий читателя с неизвестным ранее классом полимерных веществ — жидкокристаллическими полимерами. Открытие и исследование жидкокристаллического состояния высокомолекулярных соединений, формирующегося в результате одномерного или двумерного упорядочения и характеризующегося анизотропией структуры и свойств, является важным достижением последних лет. Появившаяся в результате проведенных исследований возможность управлять структурой и свойствами этих веществ при помощи физико-химических методов открывает заманчивую перспективу их эффективного использования на практике.

Три последующих обзора освещают различные аспекты катализа. Важнейшей характеристике катализаторов — их селективности — посвящен обзор О. В. Крылова. И хотя такие важные аспекты проблемы, как природа селективности на молекулярном уровне, молекулярная структура активных центров и активных фаз катализаторов, рассмотрены автором на примерах реакций парциального окисления углеводородов и синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода по Фишеру — Тропшу, сделанные им обобщения и выводы имеют более общее значение.

Успехи последних лет в изучении кинетики и механизма реакций гетерогенного катализа в значительной мере связаны с широким использованием ЭВМ. Именно на этом пути удалось добиться значительных результатов в изучении сложных многостадийных реакций. Соответствующие достижения обобщены в статье Г. М. Островского с соавторами, в которой, в частности, отражены проблемы автоматизации программирования при решении кинетических задач. На основе метода алгоритмизации кинетических расчетов для гетерогенных каталитических реакций создана система автоматизации кинетических расчетов, позволяющая эффективно решать практически любые задачи анализа кинетики гетерогенных каталитических реакций по экспериментальным данным, полученным как в стационарном, так и в динамическом режиме.

Новые возможности для изучения механизма реакций гетерогенного катализа открылись в результате использования колебательных спектров в исследованиях химии поверхности, адсорбции и катализа. Колебательные спектры дают информацию о взаимодействии с поверхностью отдельных молекул или групп атомов, что позволяет исследовать процессы непосредственно в ходе проведения адсорбционных и каталитических экспериментов. Обобщению достижений в этой области посвящен обзор В. И. Лыгина.

Современный этап развития научных исследований характеризуется стремительным возрастанием роли инструментальных методов в исследовании механизма химических реакций. В этом читатель может убедиться, ознакомившись с обзором А. К. Мальцева, В. А. Королева и О. М. Нефедова, посвященным низкотемпературной матричной стабилизации и спектроскопии промежуточных продуктов термических реакций. Объединение метода вакуумного пиролиза с матричной изоляцией уже позволило получить ИК-спектры ряда свободных радикалов, нестабильных молекул, а также необычных структур.

Обзор В. А. Бендерского и Н. П. Пивень знакомит с методом электрон-электронного двойного резонанса (ЭЛДОР) и его применением в физической химии. Рассмотрены механизмы и применение ЭЛДОР для исследования структуры радикалов и явлений магнитной релаксации в растворах свободных радикалов и в органических кристаллах, а также для изучения молекулярных движений в вязких жидкостях и некристаллических твердых телах.

Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия превратилась в настоящее время в один из основных физических методов изучения строения вещества и поверхности твердых тел. Обзор В. И. Нефедова раскрывает возможность рентгеноэлектронного метода для количественного анализа, определения функциональных групп, степени окисления исследуемого элемента и оценки его эффективного заряда в соединениях, изучения валентных зон и уровней, природы химических связей в координационных и элементорганических соединениях, исследования процессов окисления и катализа.

Хочется надеяться, что знакомство с результатами новых перспективных исследований и с новыми физико-химическими методами будет стимулировать их дальнейшее развитие и использование для решения задач научно-технического прогресса.

АКАДЕМИК Я. М. КОЛОТЫРКИН

УДК 541.64

1. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ТЕРМОТРОПНЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Н. А. Платэ

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, химический факультет

Успехи химии и физики высокомолекулярных соединений за последние 10—15 лет привели к формированию нового научного направления, связанного с созданием и изучением неизвестного ранее класса полимерных веществ — жидкокристаллических полимеров — и с разработкой теоретических представлений о жидкокристаллическом (мезоморфном) состоянии макромолекулярных веществ.

Жидкокристаллическое (ЖК) состояние высокомолекулярных соединений — это термодинамически равновесное фазовое состояние, характеризующееся анизотропией структуры и свойств в результате одномерного или двумерного упорядочения. В силу особенностей строения индивидуальных макромолекул переход высокомолекулярных соединений в жидкокристаллическое состояние может происходить либо при изменении концентрации раствора (лиотропные ЖК-полимеры), либо при изменении температуры (термотропные ЖК-полимеры). Оба типа ЖК полимерных систем обладают особой упорядоченной и в то же время очень лабильной структурой, которую можно видоизменять под действием механических, электрических или магнитных полей, вследствие чего полимерная система приобретает уникальные физико-механические и оптические свойства. Эти свойства, будучи приобретенными в жидкокристаллическом состоянии, фиксируются в твердых полимерах при температурах эксплуатации, что открывает широкие возможности для получения новых полимерных стекол, пленок, волокон и покрытий.

Как влияет переход в полимерное состояние на органические молекулы обычных жидких кристаллов? Во-первых, значительно расширяется температурный интервал существования жидкокристаллической фазы, т. е. интервал между температурой формирования и плавления жидкокристаллической фазы и температурой перехода в изотропный расплав. Во-вторых, жидкокристаллическая структура полимерного расплава может быть заморожена при охлаждении ниже температуры стеклования полимера. Обычные жидкие кристаллы при этом переходят в трехмерные кристаллы, теряя свои жидкокристаллические свойства. В-третьих, открываются совершенно новые возможности использования физических свойств самих полимерных тел: оказалось, что жидкокристаллическая структура может быть присуща одному и тому же полимеру в стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем состояниях. Возникает новая область жидкокристаллических стекол, каучуков и расплавов, а само жидкокристаллическое состояние становится таким же «законным» для полимеров, как и аморфное и кристаллическое состояния. Наконец, полимерные жидкие кристаллы имеют самое непосредственное отношение к биологии: ведь мембраны клеток представляют собой лиотропные жидкокристаллические системы из липидов, белков и воды, и именно такая структурная организация этих важнейших объектов живой природы обеспечивает их уникальное функционирование в растительных и животных организмах. Выяснение природы и особенностей структуры жидкокристаллического состояния синтетических полимеров представляет громадный интерес для молекулярной биологии.

В одной статье невозможно охватить все аспекты и всю литературу в данной области: тем более, что в 1983—1984 гг. появилось несколько хороших обзоров и сборников. Настоящий обзор имеет целью сконцентрировать внимание на последних, в первую очередь структурных, работах в области термотропных ЖК-полимеров и показать, как можно управлять структурой и свойствами жидкокристаллических полимеров, используя приемы и методы физической химии.

СОДЕРЖАНИЕ

1.1. ВВЕДЕНИЕ

Термотропные жидкокристаллические полимеры принадлежат к сравнительно новому классу жидкокристаллических соединений. Действительно, если лиотропные полимерные жидкие кристаллы (такие, как, например, растворы синтетических по-

липептидов) известны и исследуются уже более 30 лет (см. библиографию в [1]), то первые попытки создания термотропных полимерных жидких кристаллов относятся лишь к началу семидесятых годов [2—10].

Изучение как термотропных, так и лиотропных жидкокристаллических полимеров непосредственно связано и с решением ряда практических задач, направленных на создание полимерных материалов с заданными свойствами. Например, использование анизотропии жидкокристаллического состояния в процессах переработки и формования полимерных материалов открывает широкие перспективы для получения сверхпрочных, так называемых высокомодульных волокон и пленок [11—15].

В настоящее время можно выделить по крайней мере три типа термотропных жидкокристаллических полимеров: 1) расплавы некоторых линейных полимеров; 2) полимеры, содержащие мезогенные группы в составе основных цепей, и 3) полимеры с боковыми мезогенными группами [16, 17].

Данная статья посвящена термотропным жидкокристаллическим полимерам, содержащим мезогенные группы в составе боковых ответвлений макромолекул. При определении типов мезофаз, образуемых такими полимерами, будем пользоваться классификацией, предложенной для низкомолекулярных жидких кристаллов. Как известно [18], низкомолекулярные жидкие кристаллы подразделяются на три типа: смектические, нематические и холестерические. Наиболее упорядоченными являются смектические жидкие кристаллы. Они представляют собой как бы двумерные кристаллы; центры масс молекул располагаются в слоях, длинные оси молекул расположены нормально к плоскости слоя или под углом к нему. По характеру упорядочения в слоях смектические жидкие кристаллы бывают с неструктурными и со структурными слоями. Смектические жидкие кристаллы с неструктурными слоями характеризуются тем, что центры масс молекул в слоях расположены хаотично. В этой группе известны смектические жидкие кристаллы с расположением молекул нормально к плоскости слоя (S_A-тип) и под углом к ней (S_C-тип). В смектических кристаллах со структурными слоями центры масс молекул в слоях образуют двумерную решетку, а слои могут свободно скользить друг относительно друга. В зависимости от характера упорядочения молекул в слоях выделяются смектические фазы S_B и S_E для нормального расположения молекул к плоскости слоя и S_G, S_F, S_I, S_H для расположения молекул под углом к плоскости слоя.

Если смектическую мезофазу с наклонным расположением молекул образуют оптически активные молекулы, то возможно формирование такой структуры, в которой при переходе от слоя к слою длинные оси молекул, сохраняя постоянный угол с плоскостью слоя, поворачиваются по образующей конуса. Такие фазы называются хиральными смектическими фазами и обозначаются S_C^*, S_F^*, S_I^*, S_H^*.

В нематических жидких кристаллах центры масс молекул расположены в пространстве хаотично, а длинные оси приблизительно параллельно друг другу, дальний порядок наблюдается только по отношению к их ориентации.

Ближний порядок холестерических жидких кристаллов не отличается от такового для нематических, а дальний порядок можно представить следующим образом. Центры масс молекул лежат в слоях без какого-либо упорядочения. В каждом слое длинные оси молекул лежат в плоскости слоя. При переходе от одного слоя к следующему длинные оси поворачиваются на небольшой угол, так что в целом образуется спиральная структура. Холестерическая мезофаза образуется оптически активными молекулами.

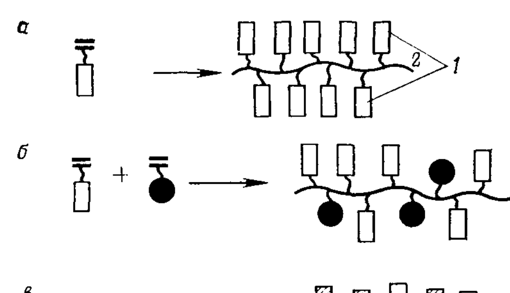
В мезофазах, образуемых полимерами с боковыми мезогенными группами, тип мезофазы определяется характером расположения мезогенных групп. Не претендуя на широту обобщения достаточно большого литературного материала, относящегося к термотропным жидкокристаллическим полимерам, можно выделить наиболее важные и принципиальные вопросы, касающиеся некоторых аспектов синтеза нематических, смектических и холестерических полимерных жидких кристаллов, особенностей их структуры и свойств, а также рассмотреть структурно-оптические превращения в этих системах, происходящие под влиянием электрического и магнитного полей.

1.2. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С БОКОВЫМИ МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ

Основной подход к получению термотропных жидкокристаллических полимеров заключается в химическом связывании полимерных цепей с молекулами низкомолекулярных жидких кристаллов (или, точнее, с мезогенными группами), которые могут быть введены в состав как основных цепей, так и боковых ответвлений макромолекул [2—10, 16, 17—26].

Принцип получения полимеров с боковыми мезогенными группами заключается либо в синтезе мономеров, несущих жидкокристаллические (мезогенные) группы, и их дальнейшей гомополимеризации или сополимеризации с мезогенными или немезогенными соединениями (рис. 1.1, а—в), либо в присоединении молекул низкомолекулярных жидких кристаллов к полимерной цепи путем полимераналогичных превращений (рис. 1.1, *г*). Второй путь пока используется редко, и число синтезированных таким способом ЖК-полимеров весьма невелико [27—29].

Существенную роль в реализации жидкокристаллического состояния играет длина боковой цепи (спейсер-группы), соединяющей мезогенную группу с основной цепью. Дело в том, что



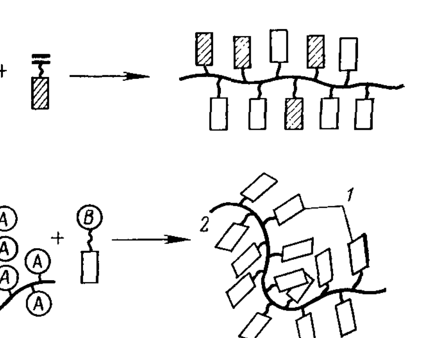


Рис. 1.1. Схемы синтеза ЖК-полимеров с боковыми мезогенными группами:

а — гомополимеризация; б — сополимеризация мезогенных и немезогенных мономеров; в — сополимеризация мезогенных мономеров; г — полимераналогичная реакция (*1* — мезогенные группы; *2* — основная цепь; А, В — функциональные группы)

включение мезогенных групп в состав боковых ответвлений в результате непосредственного связывания с основной цепью (без спейсер-группы) не всегда ведет к образованию жидкокристаллического полимера. Это объясняется значительными стерическими трудностями, вследствие чего большинство таких полимеров имеет аморфную структуру (примеры приведены в монографии [20]).

Наиболее удобным и перспективным путем синтеза жидкокристаллических полимеров оказался способ, разработанный на кафедре высокомолекулярных соединений Московского университета [8—10] и заключающийся в использовании так называемых гребнеобразных полимеров, содержащих длинные боковые алифатические ответвления в каждом мономерном звене [20, 30]. Макромолекулы гребнеобразных полимеров содержат как бы два типа структурных единиц — основные и боковые цепи, поведение которых, с одной стороны, взаимосвязано, так как они соединены химическими связями, а с другой стороны, достаточно независимо, поскольку боковые цепи имеют большую длину. Автономный характер поведения боковых цепей гребнеобразных полимеров, проявляющийся в их способности к образованию слоевых структур в расплавах и даже к кристаллизации в блоке независимо от конфигурации основной цепи [31, 32], обеспечивает условия для получения на их основе жидкокристаллических полимеров [6—10, 19, 20]. Присоединение мезогенных групп к боковым ответвлениям гребнеобразных полимеров позволяет значительно снизить стерические ограничения, накладываемые основной цепью на упаковку мезогенных групп.

Синтезировано несколько сот новых жидкокристаллических полимеров с различными боковыми мезогенными группами.

Среди жидкокристаллических полимеров основное место занимают полимеры акрилового и метакрилового ряда, содержащие различные типы широко распространенных мезогенных

Таблица 1.1. Некоторые ЖК-полимеры общей формулы

$$\sim CH_2-C(X)\sim$$
$$|$$
$$O{=}C-O(CH_2)_nR$$

Полимер	X	n	R	Фазовые переходы*, °C	Литература
1а	H	2	$-OC_6H_4C_6H_4CN$	$N112I$	[33, 34]
1б	H	5	То же	$N120I$	[33, 34]
1в	H	11	«	S_C30S_A145I	[33, 34]
2а	CH_3	5	«	S_A121I	[33, 34]
2б	CH_3	11	«	S_A121I	[33, 34]
3а	H	6	$-OC_6H_4CH{=}NC_6H_4CN$	$N154I$	[35]
3б	H	11	То же	S_C31S_A169I	[35]
4а	CH_3	6	»	S_A125I	[35]
4б	CH_3	11	»	S_A155I	[35]
5а	H	3	$-OC_6H_4CH{=}NC_6H_4C_4H_9$	S_B70S_A165I	[33, 38]
5б	H	6	То же	S_B76S_A115I	[33, 38]
5в	H	11	«	S_B90S_A149I	[33, 38]
6а	CH_3	6	«	S_B77S_A115I	[33, 38]
6б	CH_3	11	«	S_B86S_A140I	[33, 38]
7	H	5	$-COOC_6H_4COOC_6H_4OC_4H_9$	S_F60S_C145I	[37]
8	CH_3	10	$-COOC_6H_4OOCC_6H_4OCH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)C_2H_5$	$S^*_C74S_A84I$	[36]

* *N* — нематическая фаза; S_A, S_B, S_C, S_F, S_C^* — смектические *A*, *B*, *C*, *F* и хиральная смектическая *C* фазы; *I* — изотропный расплав.

Таблица 1.2. Сополимеры холестеринсодержащего полимера (ХМА-11) с алкилакрилатами (А-n) и алкилметакрилатами (МА-n) [39]

общей формулы

$$CH_2{=}CCH_3 \quad | \quad O{=}C-NH(CH_2)_{11}COO-Chol$$

$$CH_2{=}CR \quad | \quad O{=}C-OC_nH_{2n+1}$$

R = H (A-*n*)
CH_3 (MA-*n*)

Сополимер ХМА-11	ХМА-11, % (мол.)	T_c*, °C	$T_{пр}$**, °C	Сополимер ХМА-11	ХМА-11, % (мол.)	T_c*, °C	$T_{пр}$**, °C
МА-4	90	115	180	А-4	17	20	100
	67	105	170				
	40	85	160	МА-10	75	90	180
А-4	42	65	160		58	70	170
	37	60	140				

* T_c — температура стеклования; ** $T_{пр}$ — температура прояснения.

фрагментов низкомолекулярных жидких кристаллов (основания Шиффа, цианбифенильные группы, эфиры алкоксибензойных кислот, эфиры холестерина и др.). Некоторые типы и примеры ЖК-полимеров приведены в табл. 1.1. В последнее время осу-

ществлен синтез сополимеров мезогенных мономеров с акрилатами и метакрилатами (табл. 1.2) [39, 40], получены элементорганические соединения — жидкокристаллические линейные и сшитые полисилоксаны [41, 42].

1.3. ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В кристаллизующихся полимерах, к которым относятся полимеры с мезогенными группами в основных цепях, жидкокристаллическое состояние реализуется выше температуры плавления $T_{пл}$, и вплоть до температуры прояснения $T_{пр}$ полимер обладает свойствами анизотропии и текучести, т. е. ведет себя подобно низкомолекулярным жидким кристаллам, имея лишь значительно большую вязкость [43].

Иная ситуация наблюдается для некристаллизующихся полимеров, к числу которых принадлежит подавляющее большинство полимеров с боковыми мезогенными группами. Нижней температурной границей их жидкокристаллического состояния является температура стеклования $T_с$ (а не температура плавления, как в кристаллизующихся полимерах), выше которой наблюдается сегментальная подвижность. Как правило, температура стеклования лежит ниже температуры прояснения, и в интервале $T_с$—$T_{пр}$ полимер в виде эластомера или вязкого расплава находится в жидкокристаллическом состоянии.

В отличие от низкомолекулярных жидких кристаллов, которые в основном кристаллизуются при охлаждении, полимеры с мезогенными группами при охлаждении переходят в стеклообразное (твердое) состояние, сохраняя жидкокристаллическую структуру, соответствующую мезофазе. Ниже $T_с$ эта структура может быть заморожена, тогда мы имеем дело с застеклованным ЖК-состоянием. В этом и заключается одна из интереснейших особенностей жидкокристаллических полимеров, позволяющая, используя анизотропию «текучей» жидкокристаллической фазы и охлаждая полимер ниже $T_с$, застекловывать и фиксировать жидкокристаллическую структуру в твердом теле (материале) с присущей ей анизотропией механических, оптических, электрических и других свойств. Если же при нагревании до $T_{пр}$ полимер не размягчается, то, по существу, его гипотетическая $T_с$ лежит выше $T_{пр}$, тогда во всей области температур полимер находится в застеклованном («замороженном») состоянии, имея жидкокристаллическую структуру.

Существенным преимуществом жидкокристаллических полимеров по сравнению с аналогичными низкомолекулярными жидкими кристаллами является расширение температурного интервала существования мезофазы. Это наглядно видно из сравнения температур переходов низкомолекулярных и полимерных жидкокристаллических соединений, имеющих идентичные мезогенные группы [44, 45] (рис. 1.2). Так, температурный интервал

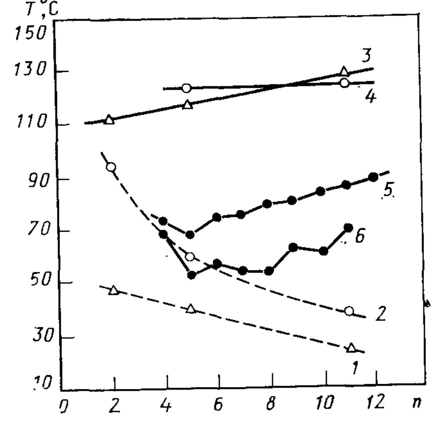


Рис. 1.2. Зависимость температур стеклования (*1, 2*), прояснения (*3, 4, 5*) и плавления (*6*) от числа *n* атомов углерода в алифатической боковой цепи:

1, 3 — акриловые ЖК-полимеры (1а—в, табл. 1.1); *2, 4* — метакриловые ЖК-полимеры (2а, б, табл. 1.1); *5, 6* — алкоксициаиобифенилы $C_nH_{2n+1}—O—C_6H_4—C_6H_4—CN$

существования нематической мезофазы в гомологическом ряду алкоксицианобифенилов не превышает 30 °С. Присоединение таких молекул к полиметакрилатной цепи приводит к расширению этого интервала до 80 °С, а к полиакриловой — до 100 °С (интервалы между кривыми *2, 4* и *1, 3* соответственно).

Кроме того, возможно широкое варьирование типа и температурного интервала существования мезофазы за счет сополимеризации одного и того же мезогенного мономера с немезогенными сомономерами [39, 40] (см. табл. 1.2). Из табл. 1.2 видно, как, используя в качестве сомономеров алкилакрилаты (А-*n*) с разной длиной алкильной группы и варьируя соотношение компонентов, можно сдвигать температуры переходов жидкокристаллической фазы. Ниже будет показано, что, осуществляя химическое соединение различных мезогенных компонентов в пределах одной макромолекулы, т. е. синтезируя сополимеры, можно варьировать и тип мезофазы.

Поскольку образование жидкокристаллической фазы в гребнеобразных полимерах определяется взаимодействием мезогенных групп, то, казалось бы, температурный интервал жидкокристаллического состояния в таких системах не должен зависеть от длины основной полимерной цепи, т. е. от степени полимеризации. Однако исследования [46, 47] по изучению зависимости $T_{пр}$ от молекулярной массы для некоторых полиакриловых и полиметакриловых производных цианбифенила, а также поли-*пара*-бифенилакрилата [48] (рис. 1.3) показали, что имеется некоторая критическая длина полимерной цепи $M_{кр}$, начиная с которой температуры прояснения не зависят от степени полимеризации [47, 48].

Как показал анализ изменения значений энтальпии и энтропии плавления мезофаз, в области небольших молекулярных масс образование ЖК-фазы происходит, по-видимому, в основном в результате межмолекулярных контактов боковых групп, что выражается в зависимости $T_{пр}$ от степени полимеризации *P*. Превышение критического значения *P* ведет к преобладанию внутримолекулярных контактов в образовании ЖК-фазы и меньшему числу дефектов, неизбежных при формировании мезо-

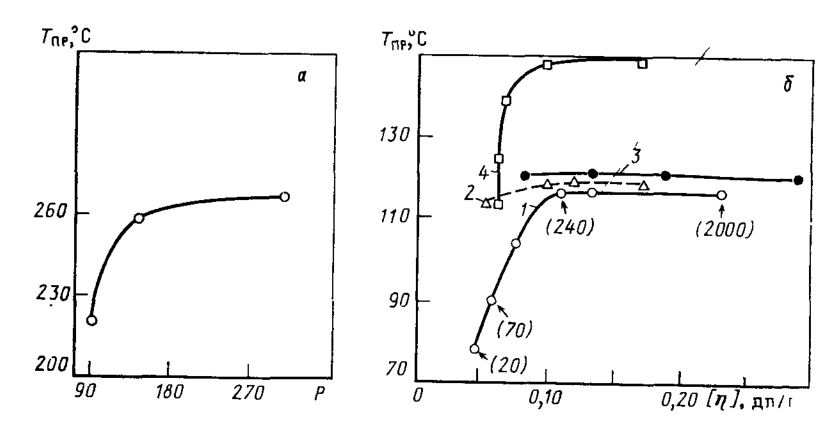


Рис. 1.3. Зависимость температур прояснения от степени полимеризации P и характеристической вязкости [η] поли-*n*-бифенилакрилата (а) и цианбифенилсодержащих полимеров (*б*):

1 — полимер 1а; *2* — полимер 2а; *3* — 2б; *4* — 1в [в скобках *P* для некоторых фракций полимера 1 (см. табл. 1.1)]

фазы только в результате межмолекулярных контактов мезогенных групп.

ЖК-Полимеры получают, как правило, из мезогенных соединений (т. е. мономеров, несущих мезогенные группы), однако наличие мезофазы у мономера не является обязательным условием для образования ЖК-полимера. Существует большое число мезогенных мономеров, не образующих мезофазы, однако полимеризация этих мономеров ведет к получению мезоморфных ЖК-полимеров. Если же мономер не является мезогенным, то обычно образующийся при его полимеризации полимер не обладает ЖК-свойствами.

1.4. СТРУКТУРА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ СМЕКТИЧЕСКОГО И НЕМАТИЧЕСКОГО ТИПОВ

В структуре молекул полимеров с боковыми мезогенными группами можно выделить три основные части (см. рис. 1.1): основную полимерную цепь, мезогенную группу и гибкую связку, соединяющую мезогенную группу с основной цепью. Эти три составные части могут иметь различное химическое строение. Известны полимеры как с карбоцепной, так и с неорганической силоксановой основной цепью. Мезогенная же группа может моделировать молекулы практически любого низкомолекулярного жидкого кристалла. Гибкая связка представляет собой последовательность метиленовых, оксиметиленовых или оксиэтиленовых звеньев. Роль связки заключается в том, что она дает некоторую независимость в движениях основной цепи и боковых мезогенных групп. Если бы независимость была полной, то структура полимера полностью определялась бы строением ме-

Таблица 1.3. Смектические ЖК-полимеры общей формулы

$$\sim CH_2-\overset{X}{\underset{O=C-O(CH_2)_nR}{C}}\sim$$

Полимер	X	n	R	Фазовые переходы, °C	Литература
1	H	11	$-OC_6H_4CH{=}NC_6H_4C_4H_9$	$S_B 90 S_A 149 I$	[35, 38]
2	H	11	$-OC_6H_4CH{=}NC_6H_4C{\equiv}N$	$S_C 31 S_A 169 I$	[35]
3	H	11	$-OC_6H_4C_6H_4C{\equiv}N$	$S_C 30 S_A 145 I$	[33, 34]
4	H	5	$-COOC_6H_4COOC_6H_4OC_4H_9$	$S_F 60 S_C 145 I$	[37]
5	CH_3	10	$-COOC_6H_4COOC_6H_4OCH_2-\overset{*}{C}H(CH_3)C_2H_5$	$S_C^* 74 S_A 84 I$	[36]

зогенных групп, т. е. полимеры с нематогенными или смектогенными группами образовывали бы нематические или смектические мезофазы соответственно, а в случае хиральных мезогенных групп получались бы ЖК-полимеры холестерического или хирального смектического типа. На самом деле это не так. Полной независимости добиться невозможно, поэтому структура полимера определяется не только мезогенной группой, но и химическим строением связки и основной цепи.

Из представленной на рис. 1.1 схемы видно, что наличие основной цепи является причиной появления слоевого порядка в расположении мезогенных групп. Поэтому распространенным типом мезофаз в таких полимерах является смектический тип. В настоящее время известно более сотни гребнеобразных полимеров, образующих смектические мезофазы [19—22, 25, 33—38, 44, 49—51]. Рассмотрим здесь лишь разные типы смектических фаз, которые могут формироваться в полимерах. В табл. 1.3 приведены температуры переходов и типы смектических мезофаз некоторых акриловых и метакриловых полимеров.

Полимер 1 при температуре ниже 90 °C образует смектическую фазу, характеризующуюся веерной текстурой. На рентгенограмме полимера имеются интенсивный резкий рефлекс в больших углах рассеяния и ряд малоугловых рефлексов. При ориентации все рефлексы расщепляются на дуги, причем малоугловые — на меридиональные, а широкоугловые — на экваториальные. Такой характер рентгенограмм свидетельствует об образовании смектической фазы с упорядоченными слоями, в которых мезогенные группы расположены перпендикулярно к плоскости слоя [35, 38]. Подобная упорядоченность характерна для смектической S_B-фазы низкомолекулярных жидких кристаллов [52]. В интервале температур 90—149 °C общий характер расположения рефлексов сохраняется, но широкоугловой

рефлекс становится диффузным, что указывает на разрушение порядка в слоях; это характерно для смектической S_A-фазы. Таким образом, в полимере 1 наблюдается смектический диморфизм: $S_B \longrightarrow S_A$.

Если в мезогенной группе такого полимера заменить бутильную группу на нитрильную (полимер 2) или, сохранив основную акрилатную цепь и связку из 11 метиленовых звеньев, заменить азометиновую мезогенную группу на циандифенильную (полимер 3), то получается другой тип диморфизма. Высокотемпературная фаза та же, что и в полимере 1, а низкотемпературная имеет наклонное неупорядоченное расположение мезогенных групп в слоях, т. е. представляет собой S_C-фазу.

Иной тип смектического полиморфизма наблюдается в гребнеобразных полимерах с акриловыми основными цепями и фенилбензоатными мезогенными группами. На рентгенограмме полимера 4 при комнатной температуре видны малоугловые рефлексы и резкий рефлекс в больших углах рассеяния. При ориентации малоугловые кольца расщепляются на экваториальные точечные рефлексы, а широкоугловой рефлекс — на четыре дуги, что указывает на наклонное упорядоченное расположение мезогенных групп в слоях, характерное для смектической S_F-фазы. При повышении температуры в интервале 60—145 °С нарушается порядок в слоях и образуется смектическая S_C-фаза. Введение в состав мезогенных групп асимметрического атома углерода (полимер 5, табл. 1.3) приводит к образованию смектической фазы, обладающей спиральной структурой, т. е. к хиральной смектической S_C^*-фазе.

Таким образом, в полимерах с карбоцепной основной цепью и различными мезогенными группами наблюдаются смектические фазы: S_A, S_B, S_C, S_C^*, S_F. Смектическая фаза с более упорядоченными слоями, S_E, была обнаружена в полимере с фенилбензоатной мезогенной группой и силоксановой основной цепью

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \sim Si-O\sim \\ | \\ (CH_2)_3OC_6H_4OOCC_6H_4OC_3H_7 \end{array}$$

На рентгенограмме этого полимера наряду с интенсивными малоугловыми рефлексами имеются два резких рефлекса в области больших углов. При ориентации малоугловые и широкоугловые рефлексы распадаются во взаимно перпендикулярных направлениях [53]. В отличие от S_B-фазы, в которой мезогенные группы образуют псевдогексагональную упаковку, в S_E-фазе упаковка мезогенных групп орторомбическая.

Сравнивая смектические мезофазы полимеров и низкомолекулярных жидких кристаллов, можно отметить их подобие в структурном отношении. По-видимому, при образовании мезофазы основная цепь располагается в плоскостях, разделяющих смектические слои. Подобие структуры смектических мезофаз

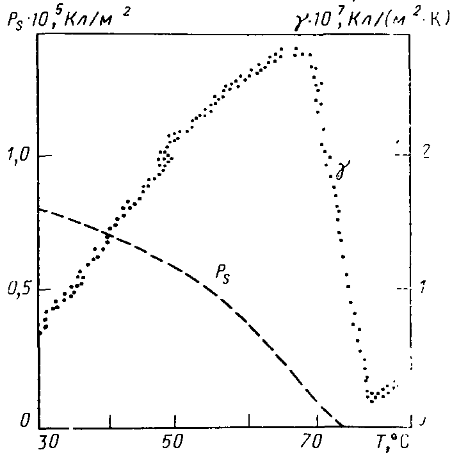


Рис. 1.4. Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s и пироэлектрического коэффициента γ для полимера в S_C^*-фазе

приводит и к подобию в их свойствах.

Одним из интересных свойств низкомолекулярных жидких кристаллов смектического S_C^*-типа является проявление ими сегнетоэлектрических свойств [54]. Аналогичный эффект наблюдается и в полимерах, образующих хиральную смектическую S_C^*-фазу. На рис. 1.4 приведена температурная зависимость спонтанной поляризации и пироэлектрического эффекта для гребнеобразного полимера, образующего S_C^*-мезофазу.

Для ряда полимеров характерны полиморфные переходы из смектической мезофазы в нематическую, происходящие при повышении температуры (табл. 1.4).

Вместе с тем существует большое число полимеров, образующих только нематическую мезофазу. Такие полимеры имеют строение, подобное макромолекулам смектических полимеров, но, как правило, более короткие связки, соединяющие мезогенную группу с основной цепью, и более короткие алкильные заместители в мезогенной группе (табл. 1.5).

Нематические полимеры образуют характерные для нематических жидких кристаллов текстуры: мраморную, шлирен, с нитевидными дисклинациями. На рентгенограммах полимеров, находящихся в нематической фазе, имеется только один диффузный максимум. Но помимо обычной нематической фазы, где есть только ориентационный порядок в расположении мезогенных групп, в полимерах обнаружен новый, не встречающийся в низ-

Таблица 1.4. Полимеры, образующие смектическую и нематическую фазы общей формулы

$$\begin{array}{l} \sim CH_2-CH\sim \\ \qquad\quad | \\ \qquad COO(CH_2)_5-COOR \end{array}$$

№ полимера	R	Фазовые переходы, °С	Литература
1	$-C_6H_4COOC_6H_4OC_3H_7$	$S_F40S_C95N116I$	[37]
2	$-C_6H_4OOCC_6H_4OC_3H_7$	$S_F60N120I$	[37]
3	$-C_6H_4OOCC_6H_4OC_4H_9$	$S_F70N135I$	[37]

Таблица 1.5. Нематические ЖК-полимеры общей формулы

$$\sim CH_2-CH\sim \quad | \quad COO(CH_2)_n-R$$

№ полимера	n	R	Фазовые переходы, °C	Литература
1	2	$-OC_6H_4C_6H_4C{\equiv}N$	$N112I$	[34, 45]
2	5	$-OC_6H_4C_6H_4C{\equiv}N$	$N120I$	[34, 45]
3	5	$-COOC_6H_4COOC_6H_4OCH_3$	$N120I$	[37, 53]
4	6	$-OC_6H_4CH{=}NC_6H_4C{\equiv}N$	$N154I$	[35]

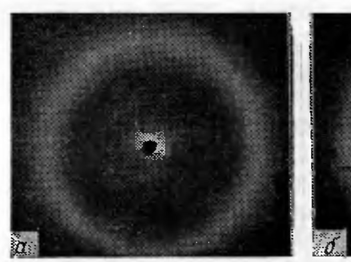
комолекулярных жидких кристаллах тип нематической упорядоченности [37]. На рентгенограмме полимера следующего строения:

$$\sim CH_2-CH\sim \quad | \quad COO(CH_2)_5COOC_6H_4OOCC_6H_4OCH_3$$

в области больших углов рассеяния наблюдается только один резкий рефлекс и отсутствуют какие-либо малоугловые рефлексы (рис. 1.5). Такой вид рентгенограммы указывает на упорядоченную гексагональную упаковку боковых мезогенных групп при отсутствии трансляционного порядка в направлении их длинных осей (рис. 1.6). Этот новый тип нематической структуры получил название нематической N_B-фазы, которая в этом полимере предшествует обычной нематической N_A-фазе:

$$N_B \xrightarrow{60\,^\circ C} N_A \xrightarrow{120\,^\circ C} I$$

По-разному ведут себя смектические и нематические полимеры при одноосной ориентации [37]. Под действием ориентирующего механического поля у нематических полимеров вдоль оси ориентации располагаются не основные цепи, а мезогенные группы, т. е. происходит согласованный поворот жидкокристаллических доменов, образованных мезогенными группами



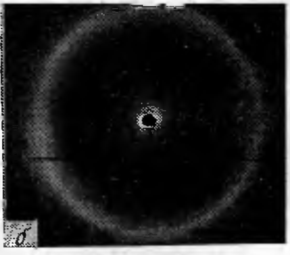


Рис. 1.5. Рентгенограммы полимера 1 в нематических фазах N_A (*а*) и N_B (*б*)

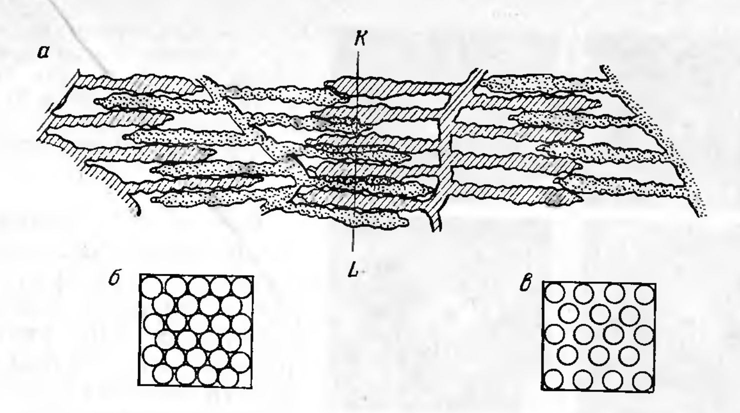


Рис. 1.6. Схемы упаковок макромолекул в нематических фазах:
а — расположение макромолекул с мезогенными группами, окантованными ван-дер-ваальсовыми радиусами; *б, в* — упаковка мезогенных групп в N_B и N_A-фазах соответственно в плоскости *KL*, перпендикулярной к длинным осям боковых ответвлений

(рис. 1.7, *а*, *б*). При ориентации смектических полимеров вдоль оси ориентации располагаются смектические слои, а мезогенные группы — либо нормально к ним (S_A, S_B, S_F), либо под углом (S_C, S_C*, S_F) (рис. 1.7, *в*—*д*). Полимеры, образующие как смектическую, так и нематическую мезофазу (полимеры 2 и 3, табл. 1.4), легко ориентируются в нематической фазе, при этом мезогенные группы располагаются вдоль оси ориентации, а затем уже в волокне происходит переход нематическая фаза — смектическая (рис. 1.7, *е*). Если в смектической фазе мезогенные группы наклонены к слою, то наблюдается шевронная структура, где смектические слои образуют определенный угол с осью волокна.

1.5. СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХОЛЕСТЕРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Отдельный тип жидкокристаллических систем представляют полимеры с холестеринсодержащими боковыми группами [8—10, 19—21, 31]. Низкомолекулярные эфиры холестерина образуют жидкокристаллическую холестерическую мезофазу, характеризующуюся спиральной структурой [18]. Шаг образующейся спиральной структуры обычно имеет порядок длин волн видимого света, благодаря чему холестерические жидкие кристаллы обладают свойством селективного отражения видимого света. В зависимости от знака холестерической спирали селективно отраженный свет имеет левую или правую циркулярную поляризацию. Шаг спирали очень чувствителен к различным внешним воздействиям, что широко используется в различных устройствах и приборах.

В табл. 1.6 представлены фазовые переходы холестеринсодержащих гомополимеров акрилового и метакрилового рядов.

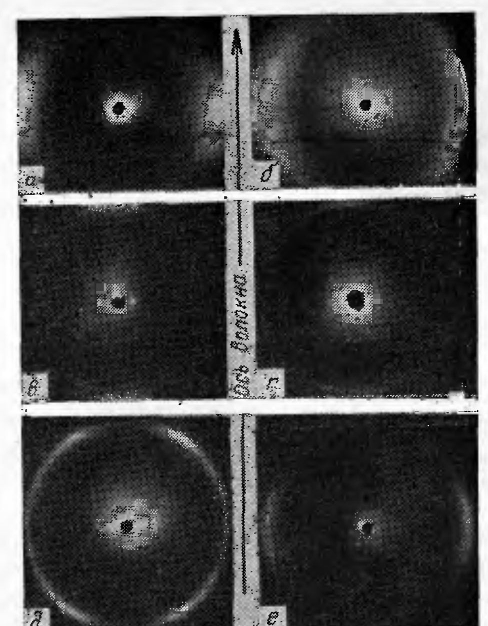


Рис. 1.7. Рентгенограммы образцов полимеров, ориентированных в фазах N_A- (*а*), N_B- (*б*), S_A- (*в*), S_B- (*г*), и полимеров в S_F-фазах (*д*, *е*), ориентированных в S_C- (*д*) и N_A- (*е*) состояниях

Все холестеринсодержащие полимеры, приведенные в табл. 1.6, образуют мезофазу в широком интервале температур. На рентгенограммах этих полимеров в области больших углов рассеяния имеется одно диффузное гало, соответствующее межплоскостному рассеянию 0,58—0,62 нм. При одноосной ориентации образцов интенсивность его возрастает в меридиональном направлении. В области малых углов наблюдается ряд интенсивных рефлексов, которые при одноосной ориентации превращаются в экваториальные дуги. Такое распределение интенсивности рефлексов определяется преимущественно перпендикулярным расположением боковых групп относительно основных цепей. Положение малоугловых рефлексов зависит от длины метиленовой цепочки, соединяющей холестерин с основной цепью, что указывает на образование слоевых структур с толщиной слоя, определяемой длиной боковой мезогенной группы. Структура полимеров схематически представлена на рис. 1.8. Полимеры 2—6, 8, 9 и 12 образуют антипараллельную однослойную упаковку боковых групп, так что холестериновые группы одной макромолекулы окружены метиленовыми цепочками соседних макромолекул (рис. 1.8, *а*). В случае коротких боковых групп (полимеры 1, 7, 10, 13) жесткий холестериновый скелет не может уложиться вдоль короткой метиленовой цепочки, и в результате наблюдается параллельная двухслойная упаковка (рис. 1.8, *б*). В полимерах 11 и 14 сосуществуют два типа упаковки: антипараллельная однослойная (рис. 1.8, *а*) и промежуточная, при которой холестериновые группы соседних макромолекул частично перекрываются алкильными заместителями, находящимися у 17-го атома углерода холестеринового скелета (рис. 1.8, *в*).

В ряду полимеров 10—12 в области ЖК-состояния между температурами стеклования и просветления наблюдается фазовый переход при температуре T_1. Поляризационно-микроскопи-

Таблица 1.6. Холестеринсодержащие ЖК-полимеры общей формулы

$\sim CH_2C(R)\sim$ — $C(O)X(CH_2)_nCOO$—(холестерил: H_3C, CH_3, CH_3, $CH(CH_2)_3CH(CH_3)_2$)

№ полимера	R	X	n	T_c, °C	T_1*, °C	$T_{пр}$, °C	Литература
1	CH_3	—NH—	2	185	—	>250	[39]
2	CH_3	—NH—	5	130	—	220	[39]
3	CH_3	—NH—	6	130	—	215	[39]
4	CH_3	—NH—	8	130	—	200	[39]
5	CH_3	—NH—	10	125	—	185	[39]
6	CH_3	—NH—	11	120	—	180	[39]
7	H	—NH—	2	190	—	250	[55]
8	H	—NH—	5	165	—	250	[55]
9	H	—NH—	11	120	—	185	[55]
10	CH_3	—O—	5	85	190	210	[56]
11	CH_3	—O—	10	60	124	158	[56]
12	CH_3	—O—	14	50	54	153	[56]
13	H	—O—	5	55	—	218	[56]
14	H	—O—	10	35	—	148	[56]

* T_1 — температура перехода в холестернческую мезофазу.

ческое исследование показало, что при температурах ниже T_1 все эти полимеры образуют только конфокальную текстуру (рис. 1.9, *а*). Такая же текстура у полимера 12 сохраняется и выше T_1. В то же время для полимеров 10 и 11 в интервале температур между T_1 и $T_{пр}$ образуется текстура, аналогичная планарной текстуре холестерических жидких кристаллов (рис. 1.9, *б*).

Как известно [57], характерной особенностью холестерических жидких кристаллов является селективное отражение света. Для полимера 11 в области 270 нм наблюдается максимум отражения. При понижении температуры до T_1 интенсивность отраженного света уменьшается и исчезает при переходе полимера в смектическую мезофазу. Селективное отражение света УФ-диапазона наблюдается и в холестеринсодержащих полимерах акрилового ряда 13 и 14.

Таким образом, холестеринсодержащие полимеры акрилового и метакрилового рядов образуют как смектическую, так и холестерическую мезофазу, селективно отражающую УФ-свет.

Для синтеза холестерических полимеров, обладающих свойством селективного отражения света видимого диапазона, используют прием, основанный на способности нематических жид-

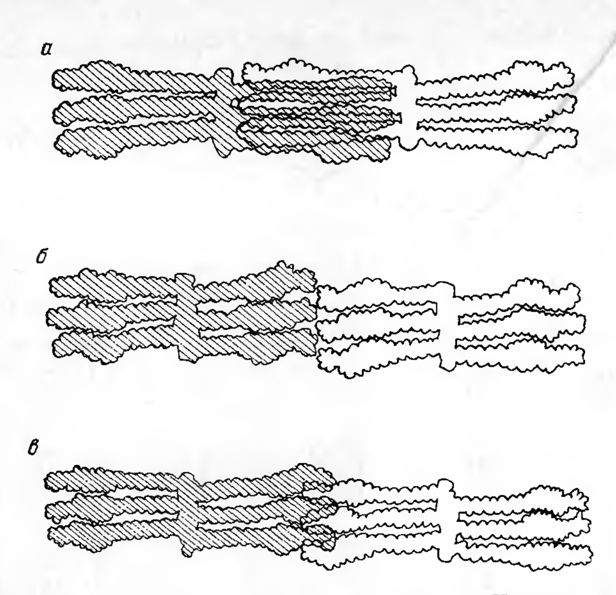


Рис. 1.8. Схемы упаковки макромолекул в ЖК-состояниях:

а — однослойная; *б* — двухслойная; *в* — промежуточная. (Заштрихованные молекулы лежат в плоскости, параллельной плоскости рисунка.)

ких кристаллов раскручивать спираль холестерической мезофазы. В случае низкомолекулярных жидких кристаллов для изменения шага спирали создают композиции холестерических и нематических жидких кристаллов [58]. Перспективен способ, заключающийся в сополимеризации холестерических мономеров с нематогенными мономерами [59—61]. При сополимеризации группы различной химической природы входят в состав одних и тех же макромолекул, поэтому можно получить стабильную систему для мезогенных и немезогенных групп при любом их

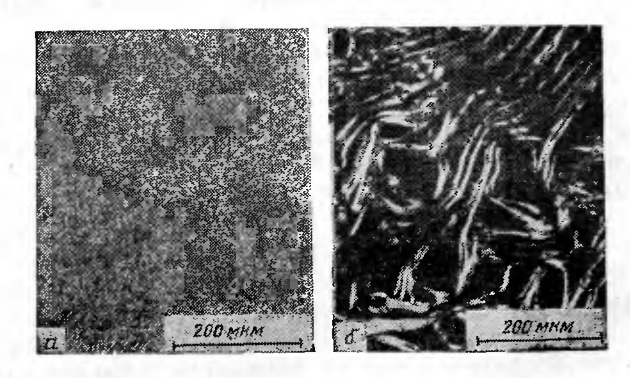


Рис. 1.9. Оптические микрофотографии конфокальной (*а*) и планарной (*б*) текстур полимера 11 (см. табл. 1.6)

Таблица 1.7. Свойства холестеринсодержащих сополимеров [62—65]

№ сополимера	Холестеринсодержащий мономер, % (мол.)	T_c, °C	$T_{пр}$, °C	Длина волны селективного отражения λ_R, нм	№ сополимера	Холестеринсодержащий мономер, % (мол.)	T_c, °C	$T_{пр}$, °C	Длина волны селективного отражения λ_R, нм
	Серия I ХА : АМ-5					Серия IV ХМ-10 : АМ-5			
1	15	20	120	620[а]					
2	21	30	117	530[а]	14	19	20	116	690[а]
3	33	60	95	450[а]	15	22	20	118	590[а]
4	40	80	90	—	16	33	25	120	480[а]
5	52	100	аморфный	—					
	Серия II ХА-5 : АМ-5					Серия V ХА-5 : АЦ-5			
6	18	25	115	555[б]	17	19	50	98	850[б]
7	35	35	103	495[б]	18	28	50	102	660[б]
8	45	40	110	400[б]	19	36	55	105	555[б]
9	65	45	140	—	20	52	55	150	500[б]
	Серия III ХА-10 : АМ-5					Серия VI ХА-10 : АП-5			
10	17	20	120	740[а]	21	28	25	118	700[б]
11	25	20	110	630[а]	22	31	25	110	630[б]
12	32	20	115	540[а]	23	40	25	96	500[б]
13	43	20	112	420[а]	24	55	25	104	430[б]

[а] Комнатная температура; [б] $T = 0{,}99T_{пр}$.

соотношении. В табл. 1.7 представлены некоторые сополимеры, полученные на основе холестеринсодержащих мономеров:

CH_3 CH_3 H_3C $CH(CH_2)_3CH(CH_3)_2$

$CH_2{=}C{-}R$

$COO(CH_2)_nCOO{-}$

если $R = H$ (ХА-*n*); если $R = CH_3$ (ХМ-*n*)

и нематогенных мономеров:

$$CH_2{=}CHCOO(CH_2)_5OC_6H_4{-}C_6H_4CN \quad (АЦ\text{-}5),$$

$$CH_2{=}CHCOO(CH_2)_5COOC_6H_4COOC_6H_4OCH_3 \quad (АМ\text{-}5),$$

$$CH_2{=}CHCOO(CH_2)_5COOC_6H_4COOC_6H_4OC_3H_7 \quad (АП\text{-}5).$$

Как видно из табл. 1.7, сополимеры нематогенного мономера АМ-5 с холестерилакрилатом (ХА) образуют холестерическую мезофазу, обладающую свойством селективного отражения видимого света, при содержании ХА до 33% (мол.).

Известно [55], что полихолестерилакрилат — аморфный полимер, поэтому увеличение содержания ХА выше 40% (мол.) приводит к разрушению мезофазы. Эти результаты показывают,

что введение небольших количеств хирального мономера в сополимеризацию с нематогенным мономером ведет к образованию холестерической мезофазы даже в тех случаях, когда гомополимер хирального мономера имеет аморфное строение.

Из табл. 1.7 также видно, что при увеличении доли нематических звеньев в сополимерах селективное отражение света сдвигается в длинноволновую область, что соответствует раскрутке холестерической спирали. Образование холестерической мезофазы в сополимерах можно рассматривать как индуцирование спиральной структуры в нематическом полимере под влиянием хиральных холестеринсодержащих звеньев.

При изучении оптических свойств индуцированной холестерической мезофазы в нематохолестерических смесях широко используют понятие закручивающей силы хиральной добавки (*helical twisting power, htp*)

$$htp = dp^{-1}/dx_{ch} \text{ при } x_{ch} \ll 1,$$

где p — шаг спирали; x_{ch} — мольная доля хиральной добавки.

Если учесть, что $\lambda_R = np$ (n — средний показатель преломления) и считать, что $n = \text{const}$, то можно записать:

$$htp = nd\lambda_R^{-1}/dx_{ch},$$

т. е. htp определяется наклоном зависимости λ_R^{-1} от x_{ch}.

На рис. 1.10 приведена зависимость λ^{-1}_R от x_{ch} для сополимеров, представленных в табл. 1.7, откуда видно, что в сополимерах на основе одного и того же нематогенного мономера и различных холестеринсодержащих мономеров (серии I—IV, табл. 1.7) закручивающая сила имеет одно и то же значение ($\approx 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ нм$^{-1}$). В то же время в сополимерах на основе одного и того же холестеринсодержащего мономера и различных нематогенных мономеров (серии III, V, VI) закручивающая сила различна и уменьшается при увеличении смектогенности нематической матрицы. На этом же рисунке приведены зависимости λ^{-1}_R от состава двух композиций низкомолекулярных холестерических и нематических кристаллов. Видно, что в системе холестерилпропионат — бутоксибензилиден-*п*-аминобензонитрил закручивающая сила имеет такое же значение, как и для сополимеров с нитрилсодержащим мономером (АЦ-5), а в системе холестерилпропионат — бутоксибензилиден-*п*-бутиланилин — такое же, как и для сополимеров с нематогенными метоксифенилбензоатными группами.

Рассмотрим влияние температуры на шаг спирали мезофазы холестерических сополимеров. В низкомолекулярных холестерических кристаллах в области, далекой от фазовых переходов, шаг спирали, как правило, слабо зависит от температуры. Резкая температурная зависимость наблюдается только вблизи перехода в смектическую мезофазу, если последняя существует. В сополимерах ХА-5 : АМ-5 образуется только холестерическая мезофаза; шаг спирали этих сополимеров определяется лишь со-

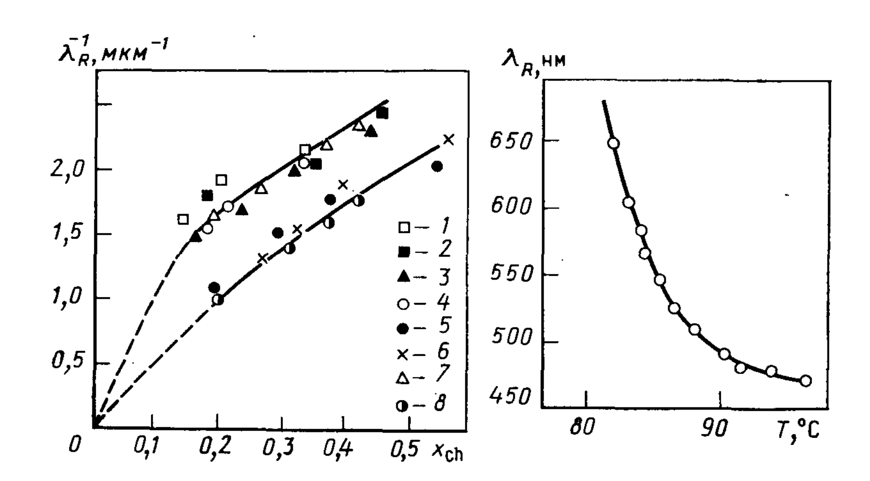


Рис. 1.10. Зависимость λ_R^{-1} от мольной доли холестеринсодержащего мономера для сополимеров серии I (*1*), II (*2*), III (*3*), IV (*4*), V (*5*), VI (*6*) и для смесей холестерилпропионат — бутоксибензилиден-*п*-бутиланилин (*7*) и холестерилпропионат — бутоксибензилиден-*п*-аминобензонитрил (*8*)

Рис. 1.11. Температурная зависимость λ_R для сополимера 23 (см. табл. 1.7)

ставом и не изменяется во всем интервале существования мезофазы. Как было показано выше, гомополимеры мономеров ХА-10 и АП-5 образуют смектические мезофазы. Сополимеры, полученные на их основе (серия VI), при всех составах образуют как смектическую, так и холестерическую мезофазу. Температурная зависимость длины волны селективного отражения для одного из этих сополимеров приведена на рис. 1.11.

Таким образом, холестерическая мезофаза полимеров с боковыми мезогенными группами сходна с таковой низкомолекулярных соединений. Вместе с тем важным отличием полимерных систем является их способность к стеклованию. Это обстоятельство позволяет зафиксировать холестерическую мезофазу с определенным шагом спирали в стеклообразной пленке. Такие пленки являются фильтрами для циркулярно-поляризованного света определенной длины волны. Поскольку все гребнеобразные холестерические полимеры образуют левую спираль, они полностью отражают левую циркулярную компоненту и пропускают правую, т. е. являются преобразователями плоскополяризованного света в циркулярно-поляризованный.

1.6. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ХОЛЕСТЕРИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ

Цепное строение макромолекул ЖК-полимеров приводит к появлению принципиально нового типа структур — внутримолекулярной мезофазы, образованной на уровне одной макромоле-

кулы. Особенно ярко это проявляется в холестеринсодержащих полимерах [66—69]:

$$\sim CH_2-\underset{\underset{COO-(CH_2)_n-COO-Chol}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\sim \quad (ПХМ\text{-}n), \quad где\ n=5;\ 10;\ 14.$$

Из рис. 1.12 видно, что в области температур 40—60 °С происходит резкое изменение всех указанных на рисунке параметров. Уменьшение $(\bar{R}^2)^{1/2}$ и [η] обусловлено более компактной упаковкой макромолекул. Об этом же свидетельствует и уменьшение внутримолекулярной подвижности (возрастание времени релаксации τ). Значения [η] (0,05—0,07) указывают на то, что при температурах ниже 50 °С макромолекулярный клубок превращается в плотную глобулу с очень низкой внутримолекулярной подвижностью (высокие значения τ). О внутреннем строении глобулы позволяют судить результаты поляриметрии.

Видно, что значения [α] при температурах ниже 40 °С значительно превышают значения, обусловленные собственной молекулярной оптической активностью холестериновой группы (здесь же даны значения для мономера, которые не изменяются во всем интервале температур). Высокая оптическая активность (такого же порядка, как и наблюдаемая для полимера при 20 °С) характерна для жидких кристаллов холестерического типа. Все рассмотренные результаты однозначно указывают на то, что при температурах ниже 30 °С образуются жидкокристаллические глобулы со структурой холестерического типа.

Анализ представленных на рис. 1.12 зависимостей позволил выделить в наблюдаемом переходе две стадии. При снижении температуры на первой стадии (60—50 °С) происходит уменьшение размеров и некоторое уменьшение внутримолекулярной подвижности. Значения [α] почти не меняются. Это — переход клубок — изотропно-жидкая глобула, в которой мезогенные группы расположены беспорядочно. На второй стадии (ниже

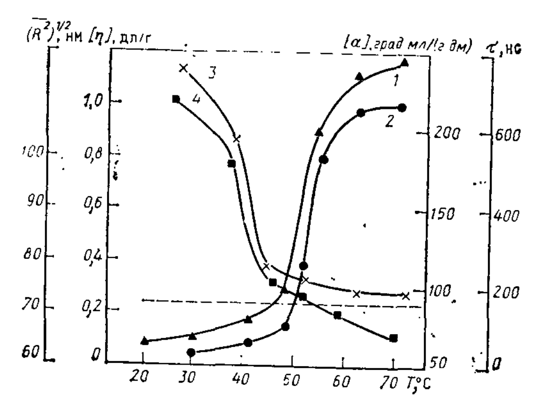


Рис. 1.12. Температурные зависимости среднеквадратичного радиуса инерции $(\bar{R}^2)^{1/2}$ (*1*); характеристической вязкости [η] (*2*); удельного оптического вращения [α] (*3*) и времени релаксации τ (*4*) для ПХМ-10 в гептане. (Пунктирная линия — [α] для мономера ХМ-10; [α] измерена при λ=350 нм.)

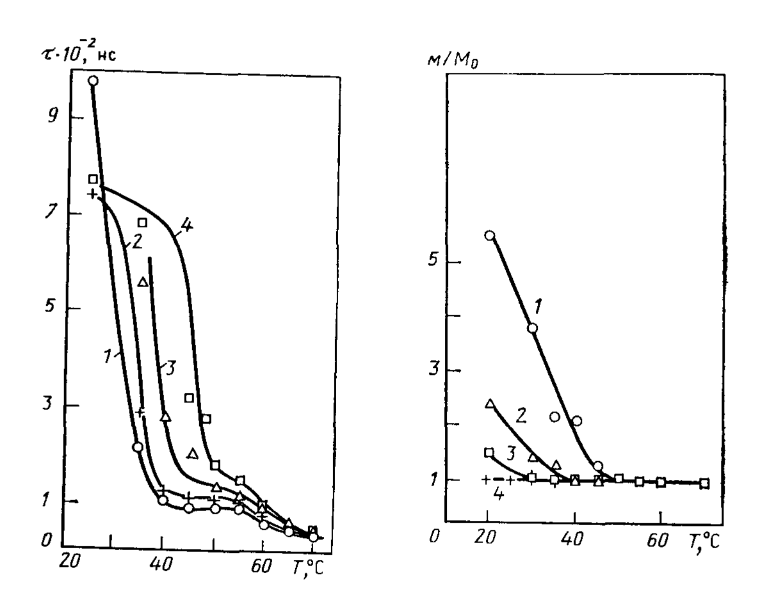


Рис. 1.13. Температурные зависимости τ для фракций ПХМ-10 в гептане различной молекулярной массы:
1 — 0,35·10⁶; *2* — 0,46·10⁶; *3* — 0,73·10⁶; *4* — 6,6·10⁶

Рис. 1.14. Температурная зависимость изменений молекулярной массы ПХМ-10 в гептане (M/M_0) для фракций $M=0{,}35\cdot10^6$ (*1*); $0{,}46\cdot10^6$ (*2*); $0{,}73\cdot10^6$ (*3*); $6{,}6\cdot10^6$ (*4*)

50 °С) при дальнейшем незначительном уменьшении размеров резко уменьшается внутримолекулярная подвижность и резко возрастает [α], что указывает на переход изотропно-жидкая глобула — жидкокристаллическая глобула холестерического типа, в которой мезогенные холестериновые группы упакованы в плотную спиральную структуру.

Механизм образования глобулы с внутримолекулярной холестерической структурой хорошо проявляется при изучении фракций полимера с различной молекулярной массой. На рис. 1.13 представлена температурная зависимость τ для ПХМ-10 различной молекулярной массы. Видно, что независимо от молекулярной массы изотропно-жидкая глобула образуется в одном и том же интервале температур 60—50 °С. Температурный интервал образования ЖК-глобулы существенно зависит от молекулярной массы полимера: чем больше молекулярная масса, тем выше температура образования ЖК-глобулы. Такую зависимость можно понять, если проследить, как изменяется эффективная молекулярная масса полимера при понижении температуры.

Для высокомолекулярного образца $(M=6{,}6\cdot10^6)$ во всем интервале температур эффективная молекулярная масса не изменяется, т. е. ЖК-глобулы включают в себя только одну мак-

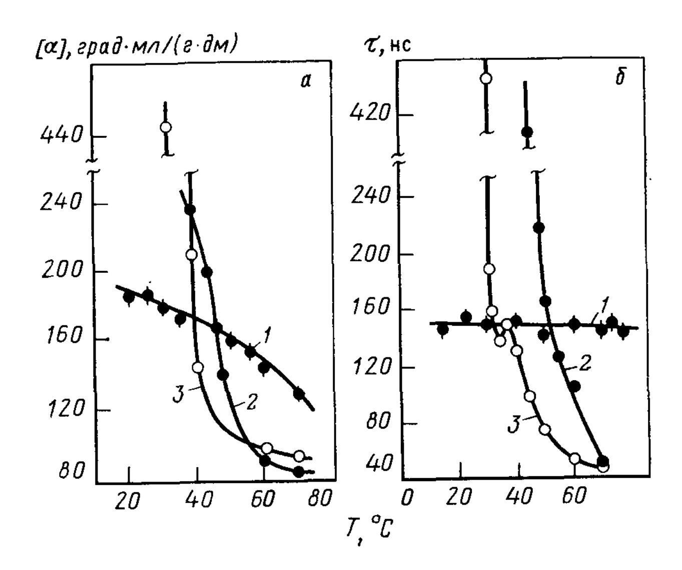


Рис. 1.15. Температурная зависимость [α] (*а*) и τ (*б*) для ПХМ-5 (*1*); ПХМ-10 (*2*) и ПХМ-14 (*3*) в гептане

ромолекулу (рис. 1.14). Формирование ЖК-глобулы для макромолекул с молекулярной массой ниже $1{,}5 \cdot 10^6$ сопровождается ростом эффективной молекулярной массы, т. е. идет процесс ассоциации макромолекул. Эти результаты показывают, что для формирования внутримолекулярной мезофазы необходимо определенное критическое содержание мезогенных групп, которое для рассмотренного полимера составляет ~3000.

На процесс внутримолекулярного структурообразования существенно влияет длина спейсер-группы. Из рис. 1.15 видно, что возрастание значений [α] и τ для ПХМ-10 начинается при более высоких температурах, чем в ПХМ-14. В то же время значения [α] и τ для ПХМ-5 мало чувствительны к изменению температуры и при $T>60$ °C оказываются большими, а при $T<40$ °C — меньшими, чем соответствующие значения для ПХМ-10 и ПХМ-14. Эти результаты показывают, что, во-первых, с уменьшением длины спейсер-группы внутримолекулярная структура образуется при более высоких температурах и, во-вторых, образующаяся структура в полимерах с длинными спейсер-группами более совершенна.

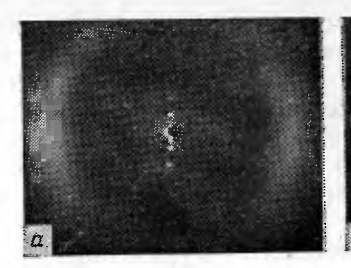
1.7. ПРОЦЕССЫ ОРИЕНТАЦИИ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Существование двух типов структурных единиц в макромолекулах гребнеобразных жидкокристаллических полимеров (основных цепей и боковых мезогенных групп) обеспечивает наличие двух способов управления структурой и ориентацией этих полимеров. Это, во-первых, типичная для полимеров возможность воздействия на основные цепи макромолекул, например, при ориентационной вытяжке полимера из расплава. Во-вторых, новая возможность, связанная с воздействием непосредственно на боковые группы макромолекул с помощью методов ориентации, известных для низкомолекулярных жидких кристаллов. К числу таких методов следует прежде всего отнести ориентирующее воздействие электрического и магнитного полей [70—78].

Непосредственной причиной ориентирующего действия последних в случае ЖК-полимеров является, как и в низкомолекулярных жидких кристаллах, анизотропия электрических и магнитных свойств среды, в частности диэлектрическая ($\Delta\varepsilon$) и диамагнитная ($\Delta\chi$) анизотропия полимерного жидкого кристалла [70]. Анизотропия диэлектрических и диамагнитных характеристик таких систем обусловлена структурным упорядочением анизодиаметричных мезогенных групп, имеющих в своем составе систему бензольных колец в сочетании с мостиковыми и концевыми группировками различного химического строения. Направление ориентации определяется знаком $\Delta\varepsilon(\Delta\chi)$ который, в свою очередь, зависит от типа концевого заместителя. Последнее особенно существенно при ориентации в электрическом поле, где вещества с $\Delta\varepsilon>0$ (т. е. с поляризуемостью вдоль длинных осей молекул большей, чем поляризуемость в перпендикулярном направлении) ориентируются вдоль направления силовых линий электрического поля. В случае $\Delta\varepsilon<0$ наблюдается обратная картина.

Для гребнеобразных полимеров роль анизодиаметричных молекул жидкого кристалла играют боковые мезогенные группы. Введение в *пара*-положение мезогенных групп полярных заместителей (например, нитрильных групп) создает условия, при которых $\Delta\varepsilon$ такого ЖК-полимера принимает высокое положительное значение. Благодаря этому действие электрического поля индуцирует процессы, приводящие к ориентации мезогенных групп, о чем свидетельствует, например, характер текстуррентгенограммы пленки нематического полимера 1 б (см. табл. 1.1), подвергнутого действию электрического поля напряженностью $\sim 10^5$ В/см при температуре, близкой к $T_{пр}$ и затем пониженной до комнатной температуры в этом поле (рис. 1.16, *а*) [71]. Образующаяся полимерная пленка в оптическом отношении эквивалентна одноосному монокристаллу с оптической осью, совпадающей по направлению с ориентацией боковых мезогенных групп (рис. 1.16, *б*).

Анализ полевых и частотных закономерностей процесса ориентации гребнеобразных полимеров в электрическом поле позволил сделать вывод о том, что этот процесс подобен электрическому аналогу эффекта Фредерикса, известному для низкомолекулярных жидких кристаллов с $\Delta\varepsilon>0$, несмотря на то что



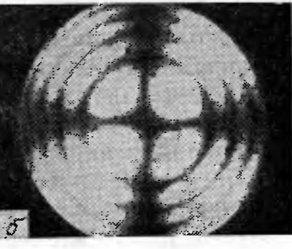


Рис. 1.16. Рентгенограмма (*а*) и коноскопическая фигура (*б*) пленки полимера 1б (см. табл. 1.1), подвергнутого действию электрического поля

ориентирующиеся области химически связаны с основными цепями макромолекул. Исследование кинетических закономерностей процесса показало, что ориентация боковых групп происходит не независимо от основных цепей макромолекул [72]. Высокое значение энергии активации ($E_{акт}$) ориентационного процесса (90—180 кДж/моль), независимость $E_{акт}$ от молекулярной массы и рост времени ориентации от длины полимерной цепи — все это свидетельствует о том, что, взаимодействуя с электрическим полем, боковые мезогенные группы вовлекают в ориентационное движение и основные цепи макромолекул; это обеспечивается достаточной подвижностью ее сегментов (табл. 1.8). Эти данные подтверждают взаимное влияние различных структурных элементов макромолекул жидкокристаллических полимеров при ориентации.

Подобным же образом на полимеры с боковыми мезогенными группами действует и магнитное поле, также приводящее к ориентации боковых мезогенных групп [73, 78]. Параметр порядка S такого нематического полимера, как полимер *2* (см.

Таблица 1.8. Энергия активации и время ориентации нематических полимеров с различной степенью полимеризации P [72]

№ полимера	Формула	P	$\tau^*_{1/2}$, с	$E_{акт}$, кДж/моль
1	$\sim CH-CH_2\sim$ $COO(CH_2)_6OC_6H_4CH{=}NC_6H_4CN$	5—10	4,0	—
		250	18,0	90
		350	25,0	100
		1200	510,0	100
2	$\sim CH-CH_2\sim$ $COO(CH_2)_5OC_6H_4C_6H_4CN$	70	0,54	180
		140	0,80	170
		550	3,0	170
		2000	14,4	—

* $\tau_{1/2}$ измерена при $T=T_{пр}-45$ °C для полимера 1 и при $T=T_{пр}-2$ °C для полимера 2.

табл. 1.8), и ход температурной зависимости S оказываются близки к соответствующим характеристикам низкомолекулярного аналога — 4-гексилокси-4′-цианодифенила (рис. 1.17). Вклад основных цепей проявляется здесь в некотором уменьшении S и менее резкой зависимости его от температуры, что может быть связано с ограничением свободы подвижности боковых мезогенных групп.

Магнитное поле создает условия и для ориентации смектических полимеров, что можно продемонстрировать на примере полимера 5в (см. табл. 1.1). Совершенство ориентации такого полимера существенно зависит от напряженности магнитного поля: если в поле 0,89 Т наблюдается лишь очень слабая ориентация (второй момент M_2 широкополосного ПМР-спектра почти не зависит от угла поворота образца в поле), то при повышении напряженности совершенство ориентации растет, достигая насыщения при 1,4 Т (рис. 1.18).

1.8. ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Явления электрогидродинамической неустойчивости, обусловленные анизотропией электропроводности, в жидкокристаллических системах выражены довольно резко и имеют свою специфику для термотропных ЖК-полимеров.

Обнаружение электрогидродинамической неустойчивости можно рассматривать как однозначный тест на присутствие тер-

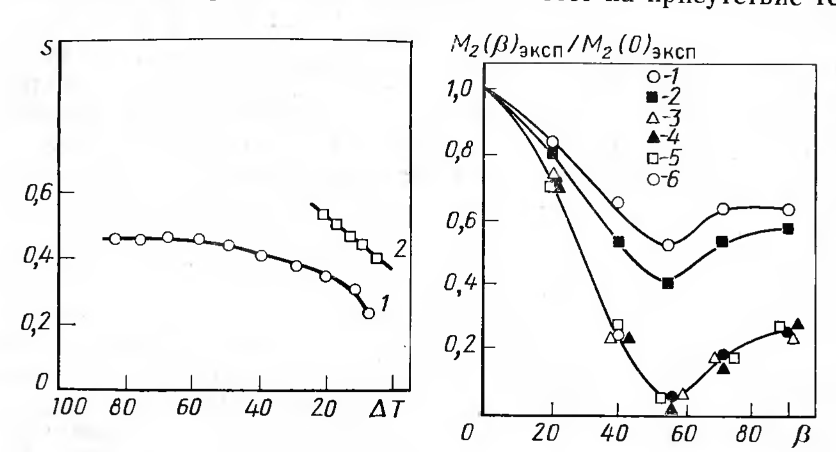


Рис. 1.17. Температурная зависимость параметра порядка S для полимера 2 (см. табл. 1.8) (*1*) и 4-гексилокси-4′-цианодифенила (2) ($\Delta T=T_{пр}-T_{эксп}$, где $T_{эксп}$ — температура опыта.)

Рис. 1.18. Угловые зависимости вторых моментом $M_2(\beta)_{эксп}/M_2(O)_{эксп}$ спектров образца полимера 5в (см. табл. 1.1) при напряженности поля $H_0=0{,}89$ Т (*1*); 1,2 Т (*2*); 1,4 Т (*3*); 1,6 Т (*4*); 1,88 Т (*5*) и 2,12 Т (*6*)

мотропной нематической фазы, причем появление доменов Вильямса и флуктурирующих доменов в режиме проводимости служит доказательством того, что такие полимеры характеризуются отрицательной анизотропией диэлектрической проницаемости ($\Delta\varepsilon<0$) и положительной анизотропией электропроводности ($\Delta\sigma>0$). Времена развития доменных структур в жидкокристаллических полимерах в отличие от таковых для низкомолекулярных жидких кристаллов составляют от десятков секунд до многих десятков минут, что связано с высокой вязкостью полимерных расплавов.

Появление доменов Вильямса отмечалось [79] для гребнеобразных сополимеров типа

$$
\begin{array}{l}
\sim CH_2 \\
\quad | \\
CHCOO(CH_2)_6OC_6H_4COOC_6H_4C_6H_4OCH_3 \\
\quad | \\
CH_2 \\
\quad | \\
\sim CHCOO(CH_2)_6OC_6H_4COOC_6H_4CN
\end{array}
$$

Приложение переменного электрического поля к гомеотропно-ориентированным пленкам полимеров общей формулы

$$
\begin{array}{l}
\sim CH_2{-}CH\sim \\
\qquad | \\
\qquad COO(CH_2)_mOC_6H_4CH{=}NC_6H_4CN
\end{array}
$$

(где $m=6$ и 11) вызывает резкое нарушение прозрачности, обусловленное интенсивным «кипением» жидкокристаллического расплава, т. е. электрогидродинамической неустойчивостью [46, 69]. Появление турбулентного движения жидкости в полимерном жидком кристалле существенно зависит от температуры. Так, переход к режиму динамического рассеяния света наблюдается при более высоких температурах, когда велика подвижность ионных примесей. С увеличением частоты электрического поля область проявления электрогидродинамической (ЭГД) неустойчивости сужается — резко возрастают пороговые напряжения, а нижняя граница процесса динамического рассеяния света $T_{ЭГД}$ смещается в область более высоких температур (рис. 1.19). Очевидно, что при высокой частоте требуется большая подвижность ионов для возникновения движения в жидкости, а при более низких температурах в высокочастотном поле ионы успевают совершать лишь колебательные движения, не препятствующие возникновению однородной ориентации.

Рассматриваемый характер зависимости температуры $T_{ЭГД}$ от частоты поля (рис. 1.19) позволяет осуществлять двухчастотное переключение оптических свойств полимерных пленок. При температуре T, где $T^{f_1}_{ЭГД}<T<T^{f_2}_{ЭГД}$, варьируя частоту электрического поля (f_1 или f_2), можно переходить от гомеотропной ориентации к режиму электрогидродинамической неустойчивости, и наоборот. Характер изменения прозрачности

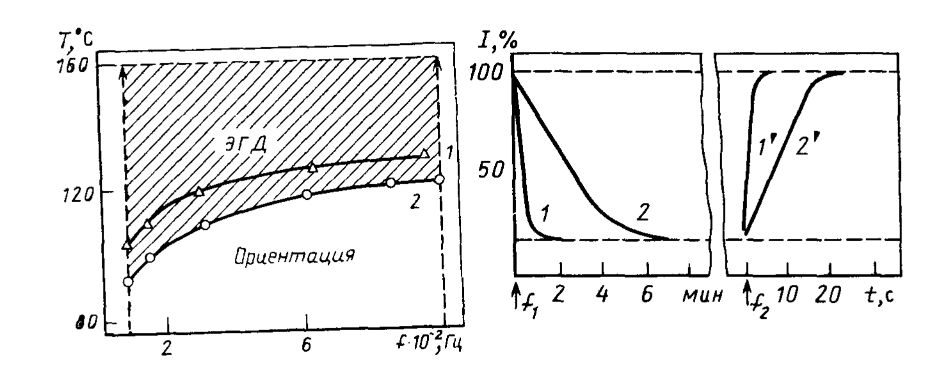


Рис. 1.19. Зависимость температуры появления ЭГД-неустойчивости в гомеотропно-ориентированных пленках полимеров 3а (*1*) и 3б (см. табл. 1.1) (*2*) от частоты электрического поля ($U=200$ В; $d=12$ мкм). Стрелками выделены области ориентационного эффекта и эффекта динамического рассеяния света для полимера 3а [46]

Рис. 1.20. Кинетические кривые изменения прозрачности пленок полимеров 3а (*1, 1'*) и 3б (см. табл. 1.1) (*2, 2'*) при дискретном переключении частоты электрического поля ($U=250$ В, $d=12$ мкм, $T=125$ °С) 400 Гц (*1*), 4 кГц (*1'*), 200 Гц (*2*), 1 кГц (*2'*) [46]

образца при дискретном переключении частоты поля показан на рис. 1.20. Исходная гомеотропно-ориентированная пленка, характеризующаяся высокой прозрачностью при включении низкочастотного поля, начинает сильно рассеивать свет, переходя в режим электрогидродинамической неустойчивости. Прозрачность падает при этом в 5—6 раз. Времена включения эффекта динамического рассеяния света в полимерах несколько больше, чем времена ориентации, и зависят от частоты внешнего поля. Как и в линейных полимерах, эти процессы проявляются там, где вязкость жидкокристаллического расплава не слишком велика. Если в полимере со степенью полимеризации $P\approx100\div200$ электрогидродинамические процессы наблюдаются в достаточно широком интервале температур (см. рис. 1.19), то в более высокомолекулярном образце с $P\approx1500$ динамическое рассеяние света в электрическом поле ($f=50$ Гц) появляется всего за несколько градусов до перехода в изотропную фазу и выражено значительно слабее.

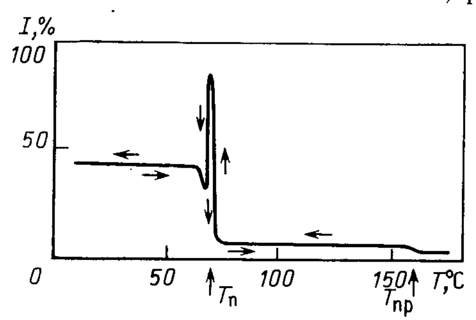
Процессы образования доменных структур в линейных полимерах могут быть описаны в рамках классического механизма Карра — Хелфриха — Вильямса [80—83]. В нитрилсодержащих полимерных основаниях Шиффа подобные явления также являются результатом протекания в них ионного электрического тока за счет примесной ионной проводимости. Характер электрогидродинамической неустойчивости не зависит от типа мезофазы (смектическая или нематическая) жидкого кристалла.

1.9. УПРАВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Результаты, полученные за весьма короткий срок с момента начала электрооптических исследований, уже позволяют выявить новые свойства полимерных жидких кристаллов. К ним относятся, например, возможность стабилизации ориентированной структуры в отсутствие внешних полей как за счет стеклования, так и за счет больших времен релаксации внутри жидкокристаллической области.

Яркой демонстрацией специфичности полимеров в этом смысле является обнаруженный эффект, не имеющий аналогов среди низкомолекулярных жидких кристаллов. Суть эффекта заключается в невозможности фиксации гомеотропно-ориентированной структуры в процессе стеклования некоторых жидкокристаллических гребнеобразных полимеров. При охлаждении ориентированного полимера в электрическом поле происходит скачкообразное изменение ориентации в весьма узком температурном интервале, что характеризуется появлением двойного лучепреломления в гомеотропно-ориентированных пленках. В качестве примера на рис. 1.21 приведена зависимость оптического пропускания, измеряемого в скрещенных поляроидах, от температуры для полимера 3а (см. табл. 1.1).

Структурные и диэлектрические исследования показали, что такое изменение оптических свойств полимерных пленок связано со структурным переходом, носящим фазовый характер. Переход наблюдается не только в поле, но и при отключении его за 10—15° до температуры перехода. Поскольку в отсутствие ориентации, т. е. в неориентированном полимере, переход не наблюдается, роль поля заключается прежде всего в создании предварительной ориентации. Тот факт, что температура перехода $T_п$ зависит от напряженности поля (с увеличением напряженности значения $T_п$ снижаются, рис. 1.22), свидетельствует о



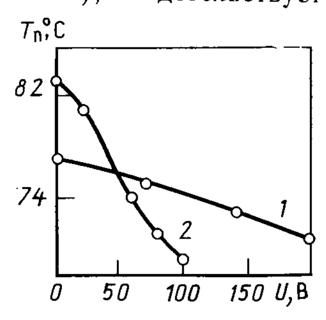


Рис. 1.21. Температурная зависимость оптического пропускания пленки полимера 3а (см. табл. 1.1), помещенной в электрическое поле (поляроиды скрещены). Скорость нагревания (охлаждения) 1 град/мин. U=200 В (за 100% выбрано оптическое пропускание изотропного расплава, измеренное в отсутствие анализатора) [82]

Рис. 1.22. Зависимость температуры структурного перехода $T_п$ от напряжения для полимера 3а (см. табл. 1.1) (*1*) и его сополимера с метилметакрилатом (*2*) [46]

стабилизации полем гомеотропной ориентации, а сам переход обусловлен внутренними причинами термодинамического характера, определяемыми структурой и свойствами данных полимеров. Речь идет прежде всего о полимерах нематического строения, поскольку во всех известных случаях ориентации полимерных смектических жидких кристаллов гомеотропную структуру удается стабилизировать и ниже T_c.

Наблюдаемый для нематических полимеров оптический эффект, связанный с индуцированным ориентацией структурным переходом, как уже говорилось выше, не имеет аналогов для низкомолекулярных систем. Его детальный молекулярный механизм в настоящее время пока не выяснен, однако можно предполагать, что переход связан с изменением конформационного состояния основных цепей макромолекул, химически связанных с мезогенными группами, ориентирующимися в электрическом поле.

Рассматривая возможности использования электрооптических эффектов в полимерных жидких кристаллах, можно сделать вывод о том, что эти системы, вероятно, не могут заменять низкомолекулярные там, где требуется высокое быстродействие. В то же время они представляют уникальную возможность для создания новых оптических материалов, свойства которых формируются с помощью внешних полей в области жидкокристаллического состояния, а затем на длительное время фиксируются при стекловании.

Способность жидкокристаллических полимеров к ориентации в электрическом поле с последующей фиксацией замороженной гомеотропной структуры в стеклообразной матрице предопределила возможность использования нематических полимеров для создания на их основе материалов для записи и оптического отображения информации [84]. Принципиальная схема записи информации на ориентированном слое полимерного жидкого кристалла представлена на рис. 1.23.

На прозрачной пленке гомеотропно-ориентированного жидкого кристалла (рис. 1.23, *а*) лучом лазера создаются места локального перегрева. Жидкий кристалл в этих местах переходит в состояние изотропного расплава (рис. 1.23, *б*), его ориентация нарушается, и при охлаждении здесь образуется не прозрачная монодоменная гомеотропная текстура, а рассеивающая свет полидоменная текстура (рис. 1.23, *в*). Так на прозрачной пленке записывается некая информация, которую можно «стереть» при действии электрического поля. Такой тип записи обычно называют термозаписью или термоадресацией. Для ее осуществления необходимо, чтобы ориентированное состояние было стабильным без воздействия электрического поля в течение довольно длительного времени, т. е. чтобы скорость релаксации ориентации была достаточно мала. Этому требованию не удовлетворяют низкомолекулярные нематические жидкие кристаллы, быстро разориентирующиеся после выключения электриче-

ского поля. Поэтому в устройствах термозаписи, работающих на низкомолекулярных жидких кристаллах, наиболее часто используют переход смектическая фаза — нематическая, так как в смектическом жидкокристаллическом состоянии гомеотропная текстура достаточно устойчива.

Как было указано выше, скорость разориентации нематических полимеров с достаточно большой степенью полимеризации (P=200—2000) очень мала даже в непосредственной близости от температуры прояснения, что позволяет использовать жидкокристаллические полимеры в качестве пленки-матрицы для записи информации. Запись можно проводить путем воздействия сфокусированного луча лазера на гомеотропно-ориентированный образец при температурах, близких к $T_{пр}$. Если после этого просвечивать полимерную пленку расфокусированным лучом лазера, то на экране в местах, соответствующих действию сфокусированного луча, обнаруживаются контрастные темные пятна. Пример записи буквенных символов на пленке жидкокристаллического полимера 1б (см. табл. 1.1) показан на рис. 1.24,*а*. «Стирание» полученных таким образом знаков проводится включением переменного электрического поля (рис. 1.24,*б*). Полное стирание происходит в течение 2—3 с.

Записанная с помощью лазера информация сохраняется долгое время при температурах ниже T_c. Это свойство жидкокристаллических полимеров представляет интерес для долгосрочного хранения записанной информации. С этой точки зрения жидкокристаллические полимеры выгодно отличаются от использующихся для этих целей низкомолекулярных жидких кристаллов. Так, время хранения записанной информации в устройствах на низкомолекулярных жидких кристаллах ограничено в большинстве случаев несколькими сутками. Рассмотренные процессы свидетельствуют о больших возможностях, которые от-

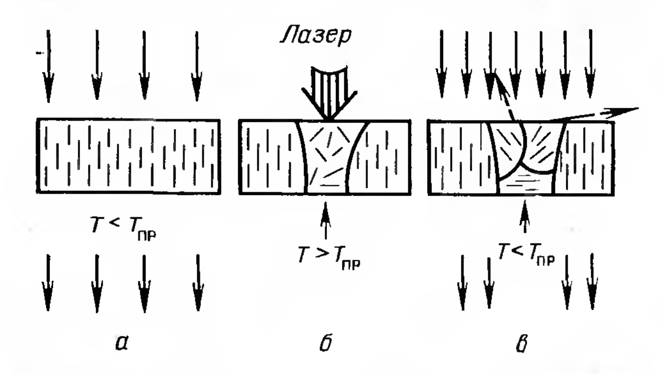


Рис. 1.23. Принципиальная схема термозаписи на слое гомеотропно-ориентированного жидкого кристалла:

а — прозрачный слой жидкого кристалла; *б* — перестройка структуры при локальном перегреве образца выше $T_{пр}$; *в* — замороженный прозрачный слой жидкого кристалла с непрозрачными рассеивающими участками



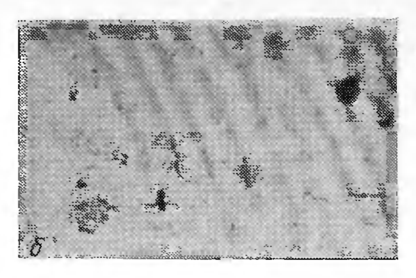


Рис. 1.24. Пленка полимера 1а (табл. 1.1) ($T_{пр}$=106 °С) в проходящем свете при 105,5 °С:

а — прозрачная пленка с нанесенными лучом лазера буквенными символами; *б* — текстура, полученная после «стирания» буквенных символов электрическим полем (U=100 В, f=500 Гц; толщина слоя 40 мкм)

крывает использование жидкокристаллического состояния для активного управления структурно-оптическими свойствами полимерных материалов.

На сегодня совершенно очевидно, что возможности для поиска и исследований в этой области науки еще далеко не исчерпаны. Вместе с тем хорошо изученные закономерности поведения низкомолекулярных жидких кристаллов дают основу для развития исследований более сложных полимерных систем. Одним из направлений развития этой области на настоящем этапе должно быть создание физической модели строения полимерного жидкого кристалла, которая учитывала бы роль основной полимерной цепи в условиях внешних воздействий и служила бы основой представлений о «сплошности» ориентированной полимерной жидкокристаллической среды. В плане количественных закономерностей необходимо понять, в какой степени аппарат, используемый для количественного описания низкомолекулярных жидких кристаллов, применим для полимеров.

У исследователей есть все основания ожидать обнаружения новых свойств и закономерностей, специфичных для жидкокристаллических полимеров — нового класса полимерных веществ и материалов.

1.10. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Uematsu I., Uematsu Y.** — Adv. Polym. Sci., 1984, v. 59, p. 37.
2. **Visser A. de, Grott K. de, Bantjes A.** — J. Polym. Sci., 1971, A-1, v. 9, p. 1873.
3. **Платэ Н. А., Шибаев В. П., Тальрозе Р. В.** — В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М., Химия, 1973, с. 127.
4. **Strzelecki L., Liebert L.** — Bull. Soc. chim. France, 1973, N 2, p. 605.
5. **Blumstein A. e. a.** — In: Liquid Crystals and Ordered Fluids/Ed. by J. F. Johnson, R. S. Porter. N.Y., Plenum Press, 1974, v. 2, p. 277.
6. **Шибаев В. П.** Докт. дис. М., МГУ, 1974.
7. **Perplies E., Ringsdorf H., Wendorff J.** — Makromol. Chem., 1974, v. 175, p. 553.
8. **Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А.** — В кн.: Тезисы докладов III Всесоюзной конф. по

жидким кристаллам. Иваново, Сентябрь 1974, Иваново, 1974, с. 214.
9. **Шибаев В. П., Фрейдзон Я. С., Платэ Н. А.** — В кн.: Рефераты докладов XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Алма-Ата, Сентябрь 1975 г. Наука. М., 1975, т. 2, с. 164.
10. А. с. 525709, 1975 (СССР).
11. **Папков С. П., Куличихин В. Г.** Жидкокристаллическое состояние полимеров. М., Химия, 1977. 282 с.
12. **Mc Intyre J., Mulburn A.** — British Polymer J., 1981, v. 13, p. 5.
13. **Meurisse P. e. a.** — Ibid., 1981, v. 13, p. 55.
14. **Jackson W., Kuhfuss H.** — J. Polym. Sci., 1976, v. 14, p. 2043.
15. **Polk M. e. a.** — Macromolecules, 1982, v. 14, p. 1626.
16. **Shibaev V. P., Platé N. A.** — Adv. Polym. Sci., 1984, v. 60/61, p. 173.
17. **Platé N. A., Freidzon Ya. S., Shibaev V. P.** — In: Int. Symposium on Characterization and Analysis of Polymers. Melburn, Preprints, 1985, p. 63.
18. **Сонин А. С.** Введение в физику жидких кристаллов. М., Наука, 1983. 320 с.
19. **Шибаев В. П., Платэ Н. А.** — Высокомол. соед., 1977, А, т. 19, с. 923.
20. **Платэ Н. А., Шибаев В. П.** Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М., Химия, 1980. 304 с.
21. **Америк Ю. Б., Кренцель Б. А.** Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем. М., Наука, 1981. 288 с.
22. Mesomorphic Order in Polymers and Polymerization in Liquid Crystalline Media/Ed. by A. Blumstein. Washington, D.C., 1978, ACS Symposium Series N 74. 264 p.
23. Liquid Crystalline Order in Polymers/Ed. by A. Blumstein. N.Y. etc., Academic Press, 1978. 352 p.
24. **Roviello A., Sirigu A.** — Polymer Lett., 1975, v. 13, p. 455.
25. **Rehage G., Finkelmann H.** — Adv. Polym. Sci., 1984, v. 60/61, p. 99.
26. **Hardy Gy., Nyitrai K., Cser F.** — In: Abstracts of the fifth International Liquid Crystal Conference of Socialist Countries. Odessa, Oct. 1983, Odessa 1983, v. 2, part 1, p. 98.
27. **Kamogawa H.** — J. Polym. Sci., 1972, B, v. 10, p. 7.
28. **Paleos C. e. a.** — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1981, v. 19, p. 1427.
29. **Paleos C. e. a.** — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1982, v. 20, p. 2267.
30. **Platé N. A., Shibaev V. P.** — J. Polym. Sci., Macromolec. Rev., 1974, v. 8, p. 117.
31. **Shibaev V. P., Platé N. A., Kargin V. A.** — In: Proceedings of the Third European Regional Conference on Electron Microscopy, Prague, Sept. 1964, Prague, 1964, v.A, p. 415.
32. **Шибаев В. П., Петрухин Б. С., Зубов Ю. А., Платэ Н. А., Каргин В. А.** — Высокомол. соед., 1968, А, т. 10, с. 216.
33. **Kostromin S. G., Sinitzyn V. V., Tal'roze R. V., Shibaev V. P., Platé N. A.** — Makromol. Chem., Rapid Commun., 1982, v. 3, p. 809.
34. **Костромин С. Г.** Канд. дис. М., МГУ, 1982.
35. **Синицын В. В.** Канд. дис., М., МГУ, 1982.
36. **Козловский М. В., Шибаев В. П.** — В кн.: Тезисы Первого Всесоюзного симпозиума по жидкокристаллическим полимерам, Суздаль, декабрь 1982, Черноголовка, Изд-во ИХФ АН СССР, 1982, с. 47.
37. **Фрейдзон Я. С., Бойко Н. И., Шибаев В. П., Платэ Н. А.** — ДАН СССР, 1985, т. 282, с. 934.
38. **Tal'roze R. V., Sinitzyn V. V., Shibaev V. P., Platé N. A.** — Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1982, v. 80, p. 211.
39. **Шибаев В. П., Фрейдзон Я. С., Платэ Н. А.** — Высокомол. соед., 1982, А, т. 20, с. 82.
40. **Shibaev V. P., Freidzon Ya. S., Kharitonov A. V., Platé N. A.** — In: Preprints of Short Communications of 26 International Symposium on Macromolecules. Mainz, Oct. 1979, Mainz, 1979, v. III, p. 1571.
41. **Finkelmann H., Frenzel J., Rehage G.** — In: Abstracts of Commun. 27-th International Symposium on Macromolecules. Strasbourg, May 1981, Strasbourg, 1981. v. 2, p. 965.
42. **Finkelmann H., Kock H., Rehage G.** — Makromol. Chem., 1981, v. 2, p. 317.
43. **Shibaev V. P.** — In: Advances in Liquid Crystals Research and Application/Ed. by L. Bata. Oxford, Pergamon Press; Budapest, Akademiai Kiado, 1980, v. 2, p. 869.
44. **Shibaev V. P., Kostromin S. G., Platé N. A.** — Europ. Polym. J., 1982, v. 18, p. 651.
45. Жидкие кристаллы/Под ред. С. И. Жданова. М., Химия, 1979, 328 с.
46. **Shibaev V. P., Tal'roze R. V., Sinitzyn V. V., Kostromin S. G., Platé N. A.** — In: Proceeding of the 28 International Macromolecular -Symposium, Amherst, May 1982, Amherst, 1982, p. 814.
47. **Kostromin S. G., Tal'roze R. V., Shibaev V. P., Platé N. A.** — Makromol. Chem., Rapid Commun., 1982, v. 3, p. 803.
48. **Frosini V. e. a.** — Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1981, v. 66, p. 341.
49. **Shibaev V. P., Moiseenko V. M., Freidzon Ya. S., Platé N. A.** — Europ. Polymer J., 1980, v. 16, p. 277.
50. **Липатов Ю. С., Цукрук В. В., Шилов В. В. и др.** — Высокомол. соед., 1981, Б, т. 23, с. 818.
51. **Моисеенко В. М.** Канд. дис., М., МГУ, 1978.
52. **Demus D., Richter L.** Texture of Liquid Crystals. Leipzig, VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie, 1980. 317 p.
53. **Krüke B., Kostromin S. G., Shibaev V. P. e. a.** — Acta polymerica, 1985, B. 36, S. 639.
54. **Shibaev V. P., Kozlovsky M. V., Beresnev L. A., Blinov L. M., Platé N. A.** — Polym. Bull., 1984, v. 12, p. 299.
55. **Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Кустова Н. Н., Платэ Н. А.** — Высокомол. соед., 1980, А, т. 22, с. 1083.
56. **Freidzon Ya. S., Kharitonov A. V., Shibaev V. P., Platé N. A.** — In: Advances in Liquid Crystals Research and Applications/Ed. by L. Bata. Oxford: Pergamon Press, Budapest, Akademiai Kiado, 1980, v. 2, p. 899.
57. **Беляков В. А., Сонин А. С.** Оптика холестерических жидких кристаллов. М., Наука, 1982. 360 с.
58. **Чилая Г. С.** Докт. дис. Тбилиси, Институт кибернетики АН ГрузССР, 1983, 313 с.
59. **Mousa A. M., Freidzon Ya. S., Shibaev V. P., Platé N. A.** — Polym. Bull., 1982, v. 6, p. 485.
60. **Finkelmann H., Koldehoff I., Ringsdorf H.** — Angew. Chem., 1978, B. 90, S. 992.
61. **Freidzon Ya. S., Kharitonov A. V., Kostromin S. G.** — In: Abstracts of the Fourth International Liquid Crystals Conference of Socialist Countries, Tbilisi, Oct. 1981; Tbilisi, 1981, v. 2, p. 219.
62. **Фрейдзон Я. С., Бойко Н. И., Платэ Н. А.** — В кн.: Тезисы докладов I Всесоюзного симпозиума по жидкокристаллическим полимерам. Суздаль, декабрь 1982, Черноголовка, Изд-во. ИХФ АН СССР. 1982, с. 24.
63. **Freidzon Ya. S., Kostromin S. G., Boiko N. I., Shibaev V. P., Platé N. A.** — Polym. Preprints, 1983, v. 24, p. 279.
64. **Freidzon Ya. S., Boiko N. I., Shibaev V. P., Platé N. A.** — In: Polymeric Liquid Crystals, N.Y., Plenum Press, 1984, p. 303.
65. **Freidzon Ya. S., Boiko N. I., Shibaev V. P., Platé N. A.** — Europ. Polym. J., 1985.
66. **Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П.** — Высокомол. соед., 1977, А, т. 19, с. 755.
67. **Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Агранович И. М., Паутов В. Д., Ануфриева Е. В., Платэ Н. А.** — Высокомол. соед., 1978, А, т. 20, с. 2601.
68. **Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Паутов В. Д., Бронич Т. К., Шелухина Г. Д., Касаикин В. А., Платэ Н. А.** — ДАН СССР, 1981, т. 256, с. 1435.
69. **Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А.** — ДАН СССР, 1984, т. 278, с. 383.
70. **Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А.** — Высокомол. соед., 1983, А, т. 25, с. 2467.
71. **Шибаев В. П., Костромин С. Г., Тальрозе Р. В., Платэ Н. А.** — ДАН СССР, 1981, т. 259, с. 1147.
72. **Тальрозе Р. В., Синицын В. В., Коробейникова И. А., Шибаев В. П., Платэ Н. А.** ДАН СССР, 1984, т. 274, с. 1149.
73. **Piskunov M. V., Kostromin S. G., Stroganov L. B., Shibaev V. P., Platé N. A.** — Makromol. Chem., Rapid Commun., 1982, v. 3, p. 443.

74. Platé N. A. e. a. — In: Proceedings of 27 Macromolec. Symp., Strasbourg, France, 1981, p. 978.
75. Platé N. A., Shibaev V. P. — Makromol. Chem., Suppl., 1984, v. 6, p. 3.
76. Platé N. A.. Tal'roze R. V., Shibaev V. P. — Pure and Appl. Chem., 1984, v. 56, p. 403.
77. Platé N. A., Tal'roze R. V., Shibaev V. P. — Makromol. Chem., Suppl., 1984, v. 8, p. 47.
78. Stroganov L. V., Prizment A. E., Tal'roze R. V., Shibaev V. P., Platé N. A. — In: Int. Symposium on Characterization and Analysis of Polymers. Melburn, Australia, 11—14 February 1985. Preprints, p. 96.
79. Ringsdorf H., Zentel R. — Makromol. Chem., 1982, v. 183, p. 1245.
80. Krigbaum W. R., Grantham C. E., Toriumi H. — Macromolecules, 1982, v. 15, p. 592.
81. Corazza P., Sartirana M.-L., Valenti B. — Makromol. Chem., 1982, v. 183, p. 2847.
82. Блинов Л. М. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М., Наука, 1978, 384 с.
83. Tal'roze R. V., Sinitzyn V. V., Shibaev V. P., Platé N. A. — Polym. Bull., 1982, v. 6, p. 309.
84. Shibaev V. P., Kostromin S. G., Platé N. A. e. a. — Polymer Commun., 1983, v. 24, p. 364.

SYNTHETIC THERMOTROPIC LIQUID-CRYSTALLINE POLYMERS

N. A. Platé

Summary

A new field of physical chemistry of high molecular compounds — physical chemistry of synthetic thermotropic liquid-crystalline polymers, comb-like polymers with mesogenic side-groups in particular is considered. The classification of mesophase types of such polymers is given and the dependence of its structure on chemical constitution of monomeric units is analyzed. The approaches to creation of liquid-crystalline polymers with definite interval of existence and of mesophase type are demonstrated. Particular attention is paid to the structure and the optical properties (selective reflection of light) of cholesteric polymers. Electro- and magneto-optical phenomena in liquid-crystalline polymers and different ways of influence of the external fields on the structure and the optical properties of the liquid-crystalline polymers are discussed.

УДК 54-44

2. СЕЛЕКТИВНОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

О. В. Крылов

Институт химической физики АН СССР, Москва

Важнейшей характеристикой катализатора наряду с активностью и продолжительностью жизни является селективность (специфичность, избирательность действия) — относительная способность катализатора ускорять лишь одну из нескольких одновременно протекающих реакций. Роль селективности возрастает с распространением в промышленности сложных каталитических процессов. Применение селективных катализаторов снижает затраты на очистку целевого продукта от примесей. Повышение селективности способствует также решению экологических проблем — уменьшает количество вредных газовых выбросов и сточных вод. Поэтому проблема селективности стала одной из главных проблем науки о катализе.

В настоящем обзоре рассмотрена молекулярная организация — структура активных центров, строение активных фаз катализаторов, образование промежуточных соединений и их роль в катализе — главным образом на примере реакций парциального окисления углеводородов и синтеза углеводородов из CO и H_2 по Фишеру — Тропшу. Хотя в действительности селективность определяется совокупностью факторов, предпринята попытка в отдельности рассмотреть различные факторы селективности: энергию связи катализатор — реагент, эффект лиганда (электронные факторы), эффект ансамбля (число атомов в активном центре), стерические эффекты и роль многофазности катализатора. Следует отметить, что в разных реакциях и на различных катализаторах действуют разные факторы или их совокупность.

СОДЕРЖАНИЕ

2.1. ВВЕДЕНИЕ

Общие кинетические аспекты селективности рассмотрены в ряде монографий по катализу [1—4]. Обычно селективность S выражается отношением скорости целевой реакции v к сумме скоростей v_i всех реакций, протекающих с участием исходных веществ:

$$S = v \Big/ \sum v_i. \quad (1)$$

Иногда эту величину S называют дифференциальной селективностью в отличие от интегральной селективности S', определенной отношением выхода целевого продукта q к суммарному выходу всех образующихся продуктов q_i:

$$S' = q \Big/ \sum q_i. \quad (2)$$

Бонд [4] различает три типа селективности. Первый тип — селективность катализатора в реакции смесей, например селективный крекинг — селективное окисление одного из углеводородов из смеси. Второй тип — селективность в параллельных реакциях, например разложение спиртов по двум направлениям: дегидрирование и дегидратация. В обоих случаях селективность определяется выражением (1). Третий тип — селективность в последовательных реакциях, например при образовании этилена гидрированием ацетилена до этилена и этана:

$$C_2H_2 + H_2 \xrightarrow{v_1} C_2H_4 \xrightarrow[+H_2]{v_2} C_2H_6.$$

В этом случае селективность определяется соотношением

$$S = (v_1 - v_2)/v_1. \quad (3)$$

Очень часто параллельные и последовательные механизмы в катализе сосуществуют. Например, каталитическое окисление углеводородов может протекать до кислородсодержащих соединений (спиртов, альдегидов, кислот), которые далее могут окисляться до CO_2 и H_2O. Но может протекать и параллельное окисление до O_2 и H_2O без выхода промежуточных продуктов мягкого окисления в газовую фазу. В простейшем случае одного продукта мягкого окисления C_nH_mO процесс протекает по треугольной схеме:

$$C_nH_{m+2} \xrightarrow[+O_2]{v_1} [C_nH_mO + H_2O]$$
$$C_nH_{m+2} \xrightarrow[+O_2]{v_3} [CO_2 + H_2O], \qquad [C_nH_mO + H_2O] \xrightarrow[+O_2]{v_2} [CO_2 + H_2O]$$

Селективность образования продукта C_nH_mO описывается уравнением

$$S = (v_1 - v_2)/(v_1 + v_3). \quad (4)$$

Распространены и более сложные схемы превращений.

Так как на скорость v и выход q влияют условия протекания реакции, селективность также зависит от состава смеси, давления, объемной скорости, степени превращения. В экспериментах наблюдаются и случаи независимости селективности от внешних условий в довольно широком интервале. Например, кинетика окисления органических веществ часто описывается уравнением

$$v = kp_{C_nH_m}. \quad (5)$$

Независимость от парциального давления кислорода связана с тем, что органическое вещество C_nH_m окисляется кислородом решетки катализатора, который обычно имеется в избытке вблизи центров адсорбции углеводорода. Если при параллельном механизме оба направления — с образованием продуктов глубокого окисления CO_2+H_2O и с образованием продуктов парциального, или мягкого, окисления C_nH_mO — протекают в соответствии с уравнением (5), отношение скоростей в уравнении (1) для селективности заменяется отношением соответствующих констант k:

$$S = k_1/(k_1 + k_2). \quad (6)$$

В этом случае можно непосредственно изучать молекулярные причины селективности, связывая S со свойствами активных центров катализатора. К сожалению, подобных примеров не так много.

Ниже рассмотрены вопросы молекулярной организации — структуры активных центров, строения активных фаз катализатора — и их роль в селективности. Рассмотрение проведено в значительной степени на примере реакций парциального окисления углеводородов и синтеза углеводородов из CO и H_2 по Фишеру — Тропшу. Хотя в действительности селективность определяется совокупностью нескольких факторов, автор попытался в отдельности рассмотреть различные причины селективности: энергию связи реагент — катализатор, эффект лиганда (электронные факторы), эффект ансамбля (роль многоцентровых связей), стерические эффекты, роль многофазности катализатора.

2.2. РОЛЬ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ

Чаще всего селективность связывают с прочностью связи реагентов с катализаторами, т. е. кинетические объяснения заменяются на термодинамические. Согласно Темкину [5], для

однотипных каталитических систем применимо соотношение Бренстеда — Поляни:

$$E = E_0 + \alpha q, \quad (7)$$

где E — энергия активации; E_0 и α — константы; q — теплота соответствующей реакции (или стадии).

Подставив (7) в уравнение Аррениуса, можно получить связь между константой скорости и теплотой стадии:

$$\ln k_i = A_i - \frac{\alpha_i}{RT} q_i, \quad (8)$$

где A_i — константа.

Если далее ввести зависимость (8) в уравнение селективности типа (1) — (4), (6), можно получить различные зависимости селективности от теплоты стадии q_i, которая, в частности, может соответствовать энергии связи реагентов с катализатором. Значение прочности связи в селективности особенно существенно в последовательных механизмах и менее важно для параллельного механизма.

В реакциях каталитического окисления активность и селективность катализаторов часто объясняется энергией связи металл — кислород. Наиболее последовательно эти представления применил Голодец [2], использовавший зависимость типа (8), где q_i — энергия связи металл — кислород (M—O), для объяснения многочисленных корреляций. С ростом энергии связи M—O каталитическая активность обычно уменьшается, при этом скорость глубокого окисления падает более резко, чем скорость парциального окисления. Иначе говоря, коэффициент α в соотношениях (7) и (8) для глубокого окисления больше, чем для парциального. Это приводит к тому, что с ростом энергии связи M—O в ряду, например, однотипных оксидов переходных металлов селективность окисления углеводородов в продукты мягкого окисления возрастает. Многочисленные корреляции между S и q_{M-O} приведены в [2]. В некоторых случаях (см. рис. 5 в [2]) наблюдались минимумы селективности при небольших q_{M-O}.

Следует подчеркнуть, что корреляции между селективностью (и активностью) и энергией связи металл — кислород в катализаторе имеет смысл лишь применительно к однотипным катализаторам, например к рядам оксидов переходных металлов или к самим переходным металлам. Тем не менее достоверность приведенных корреляций не вызывает сомнения, а коэффициент корреляции в большинстве случаев (хотя и не везде) достаточно высок.

Хуже обстоит дело с объяснением полученных зависимостей. Причины изменения α в разных рядах катализаторов, для различных реакций и для разных стадий одной и той же реакции до сих пор не вполне ясны. Как справедливо указывает Бонд [6], зависимость S и v от энергии связи не помогает нам понять,

почему молибдат висмута является наиболее селективным катализатором парциального окисления пропилена в акролеин. Среди распространенных объяснений этой зависимости — необходимость разрыва большего числа связей M—O в глубоком окислении по сравнению с мягким (подробнее см. разд. 2.4 при обсуждении ансамбль-эффекта).

По сравнению с энергией связи M—O меньше внимания в литературе уделено роли энергии связи органического вещества с катализатором. По нашим данным, теплота адсорбции олефинов на оксидных катализаторах увеличивается с ростом молекулярной массы в ряду

$$C_4H_8 > C_3H_6 > C_2H_4. \quad (9)$$

Например, при адсорбции на нанесенных катализаторах MoO_3/Al_2O_3 теплоты адсорбции бутена-2, пропилена и этилена составляют 82, 50 и 39 кДж/моль соответственно, а для ReO_3/Al_2O_3 — 86, 62 и 41 кДж/моль соответственно [7]. Эти теплоты соответствуют образованию π-комплексов I

$H_2C{=}CH_2$ / M (I); $H_2C \cdots C(H) \cdots CH_2$ / M (II); $H_2C \cdots C(H) \cdots CHR$ / M (III)

при адсорбции этилена и π-аллильных комплексов II и III при адсорбции пропилена и бутилена. Начальные теплоты адсорбции на MoO_3/Al_2O_3 заметно отличаются от последующих (см. рис. 2.1): 150—400 для бутилена, 100—120 для пропилена и 60—105 кДж/моль для этилена. В этом случае также соблюдается закономерность (9), но она объясняется деструктивной адсорбцией олефина с образованием большего числа связей с катализатором в случае олефина большей молекулярной массы. Комплексы с высокими теплотами адсорбции $Q_{нач}$, вероятно, ответственны за глубокое окисление, а комплексы с низкими $Q_{нач}$ — за мягкое [8].

Скорость каталитических превращений углеводородов v как в CO_2 и H_2O, так и в продукты парциального окисления возрастает с ростом молекулярной массы. К сожалению, в литературе почти нет достоверных зависимостей селективности от молекулярной массы. По-видимому, продукты мягкого окисления образуются с большей селективностью из низкомолекулярных олефинов вследствие более крутого роста v с увеличением молекулярной массы для реакции глубокого окисления (ср. более крутой рост $Q_{нач}$ по сравнению с $Q_{стац}$ на рис. 2.1). Селективное образование акролеина C_3H_4O при окислении пропилена на оксидных катализаторах объясняется образованием симметричного

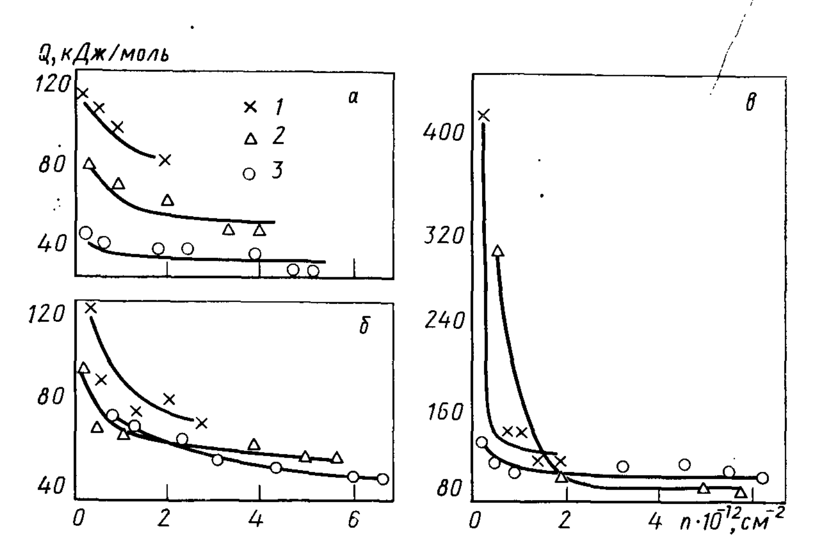


Рис. 2.1. Теплоты адсорбции этилена (*а*), пропилена (*б*) и бутилена-2 (*в*) на MoO_3/Al_2O_3-катализаторах с содержанием MoO_3 6% (*1*), 10% (*2*) и 15% (масс.) (*3*)

аллильного комплекса типа III и последующим взаимодействием с атомом O оксидной решетки [9].

При последовательном окислении селективность определяется относительной реакционноспособностью углеводорода C_nH_m и продукта C_nH_mO, т. е., чтобы выявить при этом роль энергии связи в селективности, необходимо сопоставить энергии связи C_nH_m и C_nH_mO с катализатором.

Резюмируя многочисленные данные о влиянии прочности связи на селективность окисления углеводородов, можно сделать следующие общие выводы [10]. В парциальном окислении главный механизм — это взаимодействие слабо связанного активированного углеводородного комплекса с прочно связанным кислородом решетки:

$$RCH{=}CH_2 + O_{реш} \longrightarrow \left[R'HC\overset{CH}{\frown}CH_2\right] \longrightarrow R''O + H_2O$$

Для селективного окисления углеводородов C_3 и более первой стадией часто служит образование π-аллильного комплекса. При глубоком окислении главный механизм — это взаимодействие подвижного менее прочно связанного активированного кислорода с прочно связанным углеводородным комплексом. Наиболее вероятно протекание глубокого окисления по двум направлениям: через карбонатно-карбоксилатные комплексы, в образовании которых участвует кислород решетки катализатора, и через продукты уплотнения, возможно, через карбонильные и пероксидные соединения, в образовании которых участвует молекулярный кислород из газовой фазы, не успевшей войти в решетку:

$$C_nH_m \xrightarrow{+nO_{реш}(O^-)} RC\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix} \longrightarrow CO_2 + H_2O \qquad (10)$$

$$C_nH_m \xrightarrow{+O_2(O_2^-,\ O_2^*)} H{-}(CH{=}CH{-})_{n-1}CO \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Корреляции селективности с энергией связи на поверхности катализаторов существуют не только для окислительных реакций. Измерение электрохимических потенциалов металлических катализаторов при гидрировании органических соединений указывает на возможность гидрирования различных соединений при разных потенциалах [11, 12]. На селективность влияет не только прочность связи водорода с металлом, но и прочность связи органического соединения. В смеси углеводородов на Pt труднее всего гидрируются наиболее прочно связанные углеводороды. Ацетилен гидрируется с меньшей скоростью, чем этилен и пропилен.

Были попытки связать активность и селективность с прочностью связи и в синтезе Фишера — Тропша. Захтлер [13] указывает, однако, что ни изменение теплоты недиссоциативной адсорбции CO, ни теплоты адсорбции H_2 не позволяют объяснить закономерности изменения свойств металлических катализаторов по отношению к этой реакции. Селективность синтеза на основе CO и H_2 связана со способностью к диссоциативной адсорбции CO. На рис. 2.2 изображена часть периодической системы, охватывающая каталитически активные металлы. Слева от пунктирной линии находятся металлы, на которых протекает диссоциативная адсорбция CO при комнатной температуре и при температуре взаимодействия CO и H_2. Эти металлы катализируют синтез углеводородов из CO и H_2. Справа от ломаной линии — металлы, на которых не происходит диссоциативная адсорбция CO. Они могут катализировать синтез метанола. В центре этого участка таблицы — металлы, диссоциативно адсорбирующие CO при температуре синтеза. На них в зависимо-

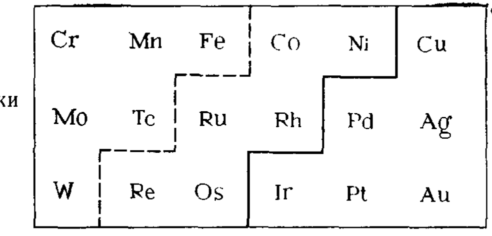


Рис. 2.2. Металлы, каталитически активные в гидрировании CO

сти от условий синтеза при гидрировании CO могут получаться углеводороды, метанол или другие спирты.

Высокая адсорбционная и диссоциирующая способность металлов приводит к селективному получению нежелательного продукта — метана:

$$CO \longrightarrow C_{адс} + O_{адс}; \qquad H_2 \longrightarrow 2H_{адс};$$
$$C_{адс} + 4H_{адс} \longrightarrow CH_4 \text{ (газ)}.$$

Есть данные [14], что на чистых металлах Rh, Ru, Fe образуется только метан.

2.3. ЭФФЕКТ ЛИГАНДА

Влияние ближайшего окружения активного центра катализатора на его активность и селективность в последнее время часто называют эффектом лиганда. Естественно, что окружение активного центра может сильно влиять на энергию связи этого центра с реагентами. Поэтому оба эффекта взаимосвязаны и обусловлены электронными смещениями в комплексе атом металла плюс его окружение («лиганды») плюс адсорбированная молекула реагента. Заметим, что в гомогенном катализе изменением лиганда удается достичь очень больших изменений селективности.

К эффектам лиганда относятся многочисленные эффекты влияния носителя на активность и селективность основного катализатора, промотирование и модифицирование катализаторов малыми добавками, газовое промотирование добавками, примешанными к потоку реагентов, взаимное влияние реагентов при их совместной адсорбции.

В последние годы широко дискутируется так называемый эффект SMSI (strong metal-support interaction — сильное взаимодействие металла с носителем — термин предложен Таустером и др. [15]). При нанесении металлов на частично восстанавливаемые (в условиях катализа) оксида (TiO_2, ZrO_2, ThO_2, иногда Al_2O_3) уменьшается адсорбция водорода, активность в гидрогенолизе углеводородов. В синтезе Фишера — Тропша эффект SMSI проявляется в значительном увеличении селективности образования олефинов и высокомолекулярных парафинов. В то же время при нанесении катализатора синтеза Фишера — Тропша (Fe, Co) на невосстанавливающийся носитель — SiO_2 изменений активности и селективности не наблюдается. Наиболее распространенное объяснение эффекта SMSI — перенос заряда между металлом и носителем [16, 17], но есть и другие (см. ниже).

К эффекту лиганда относится действие кислотных и основных добавок на селективность. Анализ большого числа литературных данных [18] по разложению спиртов на оксидных катализаторах показал, что из двух направлений разложения изопропанола

$$(CH_3)_2CHOH - \begin{cases} \xrightarrow{(1)} CH_3COCH_3 + H_2 \\ \xrightarrow{(2)} C_3H_6 + H_2O \end{cases}$$

первое (дегидрирование) ускоряется основными оксидами, а второе (дегидратация) кислотными. Так, обработка щелочью NaOH превращает Al_2O_3 из дегидратирующего катализатора в частично дегидрирующий. Напротив, обработка кислотами поверхности MgO снижает дегидрирующие свойства этого катализатора.

Кислотность и основность носителя, по-видимому, сильно влияют на селективность металлических катализаторов гидрирования CO. Селективность Rh в гидрировании CO в направлении спиртов или углеводородов изменяется в 50 раз при переходе от кислотных носителей к основным. Основной носитель MgO на 90% направляет реакцию в сторону метанола.

Известно действие малых добавок оксидов щелочных металлов на активность и селективность различных катализаторов, как металлов, так и оксидов. Они промотируют и изменяют селективность катализаторов гидрирования углеводородов, синтеза Фишера — Тропша, окисления органических соединений [19]. Наиболее распространенным объяснением влияния щелочных добавок является сильное поляризующее действие ионов щелочных металлов на поверхности. Изучение совместной адсорбции ионов K^+ и CO на поверхности монокристаллов металлов (Pt, Rh, Ru) показало сильное влияние K на частоту колебания ν_{CO} за счет переноса заряда $K^{\delta+}$—M—M—$[CO]^{\delta-}$. Частота колебания ν_{CO} понижается от 1984 $см^{-1}$ для чистого Ru до 1460 $см^{-1}$ для Ru+K [20].

В работе [21] изучена селективность Pd-катализаторов гидрирования CO, получаемых восстановлением солей M_2PdCl_4 водородом, где M=Li, Na, K, Rb, Cs. По селективности гидрирования в направлении CH_3OH катализаторы можно расположить в ряд Li>Na>K>Rb>Cs. Одним из объяснений такой зависимости является связь активности со степенью восстановления щелочей на поверхности ($M^+ \longrightarrow M$). Возможно также [22], что наличие щелочи на поверхности приводит к образованию формиат-иона:

$$MCl + H_2O \longrightarrow MOH + HCl\uparrow; \qquad CO + OH^- \longrightarrow HCOO^-.$$

Дальнейшее гидрирование $HCOO^-$ приводит к синтезу метанола с сохранением первоначальной C—O-связи.

Большое число данных о модифицировании катализаторов парциального окисления приведено в книге Марголис [23]. Селективность окисления этилена в этиленоксид изменяется под действием добавок, влияющих на работу выхода φ серебра. Донорные добавки (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, введенные в количестве 0,002%, понижают φ и снижают

селективность Ag в образовании C_2H_4O на 3—14%. Акцепторные добавки (S, P, I, Cl, O) повышают φ и увеличивают S в образовании этиленоксида на 15—18%. В промышленности применяют газовое модифицирование поверхности серебра — увеличение его селективности при введении в поток реагентов небольших количеств галогенорганических веществ (обычно дихлорэтана). Влияние донорных и акцепторных добавок на селективность легче всего объяснить различной степенью переноса заряда на адсорбированный комплекс и перераспределением связей в нем, приводящим к реакции.

При окислении пропилена в газовой фазе на серебряных катализаторах селективность последних в образовании пропиленоксида, в отличие от этиленоксида, не превышает 40—50%. Лишь при малой степени конверсии (1—2%) селективность повышается до 80—90%. При увеличении степени конверсии начинается доокисление пропиленоксида до CO_2 и H_2O. Недавно были получены более селективные гетерогенные катализаторы окисления C_3H_6 в пропиленоксид на основе серебра и оксидов редкоземельных элементов [24]. Матрица La_2O_3 оказывает лигандный эффект на активные центры серебра. При исследовании методом ЭПР оказалось, что серебро стабилизируется в La_2O_3 или Y_2O_3 в необычной валентной форме Ag^{2+}. Возможно, что такой ион способствует переносу одного электрона на кислород с образованием O_2^-, который и осуществляет селективное окисление C_3H_6 в C_3H_6O.

Малые количества донорных и акцепторных добавок сильно влияют и на селективность оксидных катализаторов окисления углеводородов [23]. Например, кислотная добавка P_2O_5 увеличивает селективность окисления пропилена в акролеин на катализаторе SnO_2. Основные добавки — оксиды щелочных металлов, — напротив, направляют процесс на SnO_2 в сторону глубокого окисления.

Влияние кислотных и основных добавок на селективность окисления олефинов в непредельные альдегиды и окислительного аммонолиза олефинов может быть объяснено с точки зрения представления о двух типах кислорода в оксидных катализаторах: электрофильном и нуклеофильном [25]. «Нуклеофильный» кислород требуется для отщепления первого атома водорода от олефина и образования аллил-аниона:

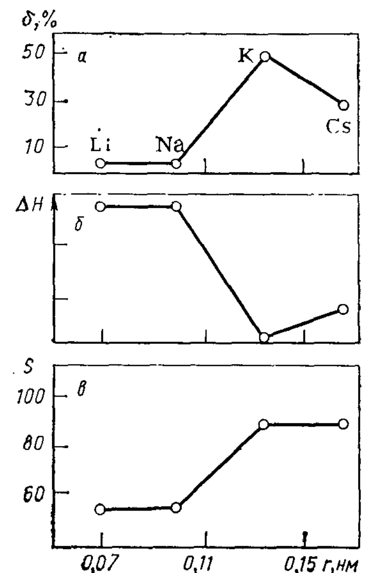
$$C_3H_6 + O^{2-}\,M^{n+}_{(1)}\,O^{2-}\,M_{(2)}{=}O \rightleftarrows \left[H_2C\overset{CH}{\cdots}CH_2\right]^-\;\overset{H}{O^{2-}}\;M^{n+}_{(1)}\;O^{2-}\;M^{n+}_{(2)}{=}O$$

Далее аллил-анион отдает электрон, превращаясь в аллильный радикал, который может димеризоваться в диаллил $H_2C{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2$ или взаимодействовать с «электрофильным» кислородом, образуя акролеин:

$$\left[H_2C\overset{CH}{\cdots}CH_2\right]\;\overset{H}{O^{2-}}\;M^{(n-1)+}_{(1)}\;O^{2-}\;M^{n+}_{(2)}{=}O \rightleftarrows \overset{H}{O^{2-}}\;M^{(n-1)+}_{(1)}\;\overset{H}{O^{2-}}\;M^{(n-1)+}_{(2)}{-}O{-}CH{=}CH{-}CH_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows O^{2-}\,M^{(n-1)+}_{(1)}\,O^{2-}\,M^{(n-2)+}_{(2)} + C_3H_4O + H_2O \xrightarrow[-O_{реш}]{+O_2} O^{2-}\,M^{n+}_{(1)}\,O^{2-}\,M^{n+}_{(2)}{=}O \quad (11)$$

Два типа кислорода структурно различаются в бинарных оксидных катализаторах. В наиболее селективном катализаторе — молибдате Bi — металл $M_{(1)}$=Bi, а нуклеофильный кислород — это мостиковый кислород в связях Bi—O—Mo. Металл $M_{(2)}$=Mo, а электрофильный кислород — двоесвязанный кислород фрагмента $>Mo{\lessgtr}^{O}_{O}$. Вхождение двоесвязанного кислорода в продукты селективного окисления доказано в работах Трифиро и др. [26], наблюдавших исчезновение полосы Mo=O в ИК-спектрах катализатора при взаимодействии его с пропиленом.

В других катализаторах соотношение между нуклеофильным и электрофильным кислородом не столь благоприятно, как в молибдате висмута. Щелочные добавки повышают содержание нуклеофильного кислорода на поверхности, а кислотные добавки — электрофильного. В результате изменяется селективность катализатора. Изучено действие оснований на селективность многокомпонентных катализаторов парциального окисления пропилена и изобутилена [27]. На рис. 2.3 приведена зависимость каталитических и ряда физических свойств катализаторов $Mg_6Mo_{12}Bi_{0,75}Fe_{0,75}R_{0,1}O_x$ окисления изобутилена в метакролеин от природы введенного иона щелочного металла. Видно, что Li и Na относительно мало влияют на селективность и другие свойства, а K и Cs повышают ее. Изучение основных свойств поверхности методом адсорбции кислот



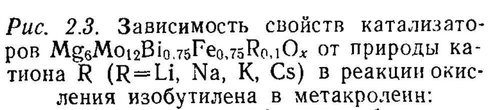


Рис. 2.3. Зависимость свойств катализаторов $Mg_6Mo_{12}Bi_{0,75}Fe_{0,75}R_{0,1}O_x$ от природы катиона R (R=Li, Na, K, Cs) в реакции окисления изобутилена в метакролеин:

а — квадрупольный сдвиг Fe в мессбауэровском спектре; *б* — ширина линии ЭПР иона Fe; *в* — селективность

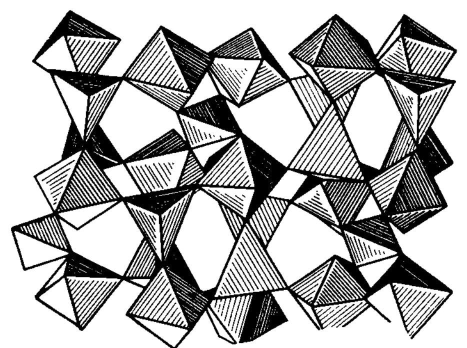


Рис. 2.4. Кристаллографическая структура граната. В пустотах возможна стабилизация ионов K^+ и Cs^+

(бензойная кислота) показало, однако, что основность поверхности при этом существенно не изменяется. Рентгенофазовый анализ и данные мессбауэровской спектроскопии свидетельствуют о том, что K и Cs изменяют структуру катализатора. Фаза молибдата железа с ромбической решеткой граната имеет додекаэдрические пустоты, в которых с образованием новой решетки нестехиометрического граната стабилизируются большие ионы K^+ и Cs^+ (см. рис. 2.4). Ионы Li^+ и Na^+ в этих пустотах не стабилизируются. Однако влияние этой стабилизации ионов в гранатных пустотах на селективность не вполне ясно. Одно из возможных объяснений — образование вакансий □ в додекаэдрической подрешетке, компенсирующих ионы K^+ и Cs^+ по схеме

$$\square_3{}^0Fe_2{}^{3+}[Mo^{6+}O_4{}^{2-}]_3 \xrightarrow{K_x{}^+} \square^0{}_{3-x}\square_x{}^-Fe_2{}^{3+}[Mo^{6+}O_4{}^{2-}]_3.$$

На этой вакансии может адсорбироваться молекула изобутилена.

2.4. ЭФФЕКТ АНСАМБЛЯ

Под эффектом ансамбля в последнее время принято понимать влияние числа атомов в активном центре на активность и селективность катализатора. По мнению некоторых авторов [28], эффект ансамбля является наиболее важным фактором, влияющим на селективность катализаторов реакций на металлах и сплавах, как для последовательных, так и для параллельных реакций.

Представление о том, что реагенты взаимодействуют не с одним атомом, а с группой активных атомов («мультиплетом») с образованием промежуточного мультиплетного комплекса лежит в основе мультиплетной теории Баландина [29]. Согласно Баландину, селективность определяется числом и характером атомов, входящих в активный центр, а также энергетическими факторами. Значение многократных связей реагентов с поверхностью для селективности катализа на металлах отмечалась Кемболом [30].

Будар [3] предложил называть «структурно-нечувствительными» или «облегченными» реакции, для которых активность катализаторов практически не зависит от способа приготовления, в

Таблица 2.1. Классификация реакций на структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные

Реакции	Число атомов в активном центре	Изменение активности катализатора с разбавлением активного компонента	Влияние индекса грани	Изменение активности единицы поверхности с ростом дисперсности	Примеры реакции
Структурно-нечувствительные, или облегченные	Один	Уменьшается пропорционально содержанию активного компонента	Небольшое	Не изменяется	Дегидрирование, гидрирование, изомеризация и метатезис олефинов, обмен водородом углеводородов с D_2, дегидратация спиртов
Структурно-чувствительные, или затрудненные	Несколько	Уменьшается сильнее, чем содержание активного компонента	Сильное	Уменьшается	Гидрогенолиз углеводородов, дегидрирование спиртов, метанирование CO, синтез Фишера — Тропша

отличие от «структурно-чувствительных», или «затрудненных», где такая зависимость имеет место. Если реакция протекает по нескольким направлениям, селективность будет по-разному зависеть от свойств катализатора для структурно-чувствительной и структурно-нечувствительной реакций. В табл. 2.1 приведены главные характеристики структурно-чувствительных и структурно-нечувствительных реакций.

Строго говоря, полностью нечувствительных к структуре катализатора реакций практически нет. Методом молекулярных пучков недавно было показано, что даже для простейшей реакции рекомбинации атомов водорода (или диссоциации молекулы) $H_2 \rightleftarrows 2H$ на Pt требуются не одноатомные или двухатомные активные центры, а ансамбли из 8—10 атомов [31]. Оказалось, что отталкивательное взаимодействие при адсорбции на атомах, соседних к двум атомам металла, непосредственно связанным с водородом, препятствует реакции. Тем не менее в литературе по катализу накопилось большое число данных, согласно которым на одни реакции структура влияет сильнее, а на другие слабее.

Большое число исследований проведено по каталитическим реакциям углеводородов на бинарных сплавах активного металла VIII группы с неактивным металлом группы IB: Ni—Cu, Pd—Ag, Pt—Au и др. (обзоры см. в [32, 33]). Получены разнообразные зависимости активности от разбавления. Многие из них можно объяснить не просто разбавлением в твердом растворе, а образованием объемных или поверхностных фаз сплавов, различным влиянием компонентов на коксообразование

и др. Тем не менее общая закономерность соответствует приведенной в табл. 2.1: в структурно-нечувствительных реакциях изомеризации, гидрирования, дегидрирования углеводородов скорость реакции в расчете на один атом металла мало изменяется при разбавлении. Структурно-чувствительные реакции, в особенности гидрогенолиз углеводородов, протекает через многоточечную адсорбцию, поэтому каталитическая активность резко падает с разбавлением активного компонента неактивным.

При одновременном протекании нескольких реакций при разбавлении можно достичь высоких селективностей. Если на чистой Pt при высокой температуре пентан подвергается гидрогенолизу, то на сильно разбавленных Pt—Au-сплавах происходит изомеризация пентана почти со 100%-ной селективностью [33]. Согласно [28], в превращениях углеводородов на сплавах из трех одновременно протекающих реакций: гидрогенолиза, изомеризации и дегидроциклизации — первая требует наибольших ансамблей. Изомеризация уменьшается быстрее, чем поверхностная концентрация металлов VIII группы. Однако на очень разбавленных Pt—Au-сплавах изомеризация еще протекает. Авторы [34] предполагают, что есть два пути изомеризации: один с большим числом атомов в ансамбле, другой — с небольшим.

Для гидрогенолиза этана можно представить несколько форм многоточечной адсорбции, ведущей к реакции [33]:

```
H2C--CH2        HC--------CH            C---------C
 /     \        / \       / \          /|\       /|\
Ni     Ni      Ni  Ni    Ni  Ni      Ni Ni Ni  Ni Ni Ni
```

По другим данным [35], для гидрогенолиза этана требуется ансамбль из 12, а для гидрогенолиза пропана — из 17 атомов.

Для реакции метанирования CO сплавление активного металла с Cu или Au сильно снижает k_0 в уравнении Аррениуса, но энергия активации при этом не изменяется [36], что указывает на эффект ансамбля. В разд. 2.2 мы приводили схему, по которой для протекания реакции требуются полная диссоциация CO и H_2 и последующая сборка метана из атомов, т. е. необходим ансамбль не менее чем из шести атомов. В синтезе высших углеводородов по Фишеру — Тропшу активность также падает при разбавлении активного металла [28]. Согласно современным представлениям [13], рост углеводородной цепи в этой реакции происходит по механизму *цис*-внедрения метиленовой группы:

```
CH3  CH2          CH2—CH3
 |    ¦     ——→   |
 M————M           M—M
```

Для этой реакции необязательно наличие большого ансамбля, хотя предшествующие реакции и требуют диссоциации CO и H_2. По-видимому, для селективности реакции $CO+H_2 \longrightarrow C_nH_m/CH_4$ можно получить различные зависимости от разбавления сплава.

Активность катализаторов структурно-нечувствительных и структурно-чувствительных реакций по-разному зависит от дисперсности металла на носителе (см. табл. 2.1). При изменении размера частиц Pt на носителе от 20 до 1 нм каталитическая активность остается примерно постоянной для структурно-нечувствительных реакций дегидрирования циклогексана и изопропанола, гидрирования бензола, циклогексана, циклопропана и аллилового спирта, обмена водорода в пентане, изомеризации гексана и метилциклопентана [32]. Активность платины в этих реакциях не зависит также от природы носителя, а при отнесении к 1 м^2 поверхности платины остается постоянной и на гранях монокристалла Pt, и на нанесенных платиновых монокристаллах.

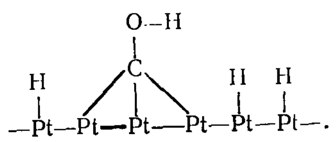
Однако для структурно-чувствительной реакции гидрогенолиза углеводородов при увеличении дисперсности частиц нанесенного металла скорость не всегда уменьшается монотонно. Оказалось [37], что на очень малых (1—2 нм) частичках Pt, Ni и Ir на носителе скорость гидрогенолиза углеводородов даже возрастает.

Объяснить этот эффект можно тем, что для структурно-чувствительной реакции необходима не просто многоточечная адсорбция, а адсорбция на центрах определенной геометрии. Согласно [38], на малых частицах нанесенных металлов структура каталитически активных центров аналогична структуре ступенчатых граней монокристаллов. На рис. 2.5, *а* изображена ступенчатая поверхность платины $6(111)\times(100)$, получающаяся при разрезании монокристалла Pt под углом к низкоиндексным граням. При таком разрезании образуются террасы граней низких индексов [на рис. 2,5, *а* — (111)]и ступеньки приблизительно моноатомной высоты. На рис. 2.5, *б* изображена более сложная ступенчатая поверхность Pt, на которой можно видеть вторичные ступеньки — узлы, или кинки.

Соморджаи [39] изучил зависимость селективности реакций углеводородов на таких гранях. Оказалось, что скорость дегидрирования не зависит от наличия ступенек, или кинков, а скорость гидрогенолиза углеводородов возрастает с увеличением числа атомов на ребрах ступенек монокристалла Pt и еще более резко — с ростом числа кинков (рис. 2.6).

Многие авторы исследовали каталитические свойства нанесенных на носитель очень малых металлических кластеров, состоящих из нескольких (1—6) атомов, связанных с лигандами. В некоторых случаях удалось проследить зависимость каталитической активности и селективности от числа атомов в кластере. В работе [40] по каталитическим свойствам полиядерных комплексов палладия с закрепленными на поверхности Pd фосфиновыми лигандами обнаружено, что при трех атомах Pd в комплексе появляется активность в диспропорционировании циклогексена. Далее она растет и при 5—6 атомах Pd приближается к активности нанесенного металлического Pd.

Многоцентровая адсорбция — одна из возможных причин «затрудненности» каталитических реакций. Другой причиной может быть уменьшение коллективных свойств металла, определяемых его электронным газом, например, в очень диспергированных частичках. Последнее важно для реакций окисления, протекающих с переносом электрона через решетку катализатора. Изучение реакций окисления органических соединений на металлах электрохимическими методами показало, что они протекают путем многоцентровой адсорбции. Например, при окислении метанола на Pt требуется шестицентровый ансамбль [41]:



Роль коллективных и локальных эффектов и многоцентровой адсорбции в активности и селективности оксидных катализаторов окисления исследована на примере бинарных оксидных систем, в которых один оксид активный, например CoO или NiO, а другой — неактивный, например MgO, CoO или NiO, образуют с MgO непрерывный ряд твердых растворов замещения: $Co_xMg_{1-x}O$ и $Ni_xMg_{1-x}O$.

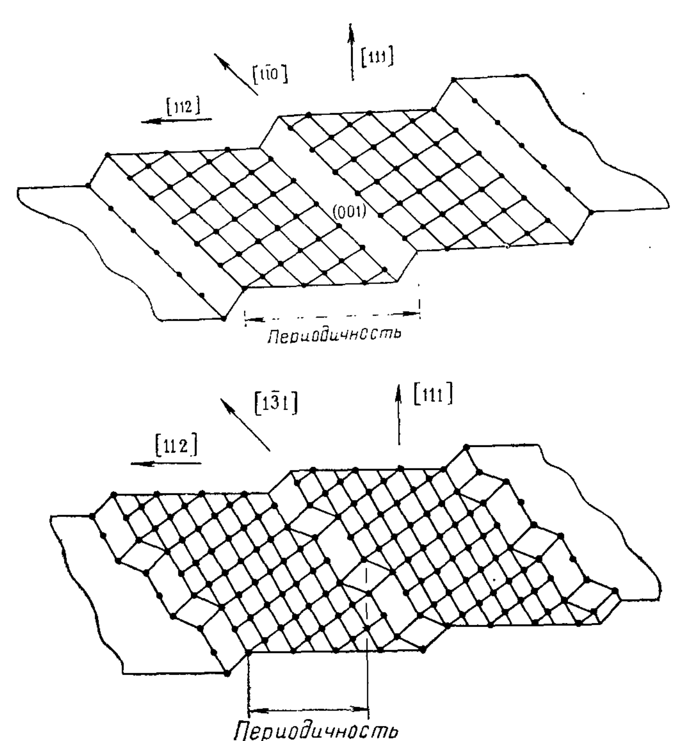


Рис. 2.5. Ступенчатые поверхности платины:
а — с простыми ступеньками; *б* — с кинками [38]

Рис. 2.6. Зависимость скорости (числа оборотов реакции *n*) дегидрирования циклогексана (*1*) и гидрогенолиза циклогексана в *н*-гексан (*2*) от концентрации атомов в кинках при постоянной концентрации атомов на ребрах ступенек ($2\cdot10^{14}$ см$^{-2}$) монокристалла Pt [38]

$n\cdot10^5$, с$^{-1}$; 1,5; 1,0; 0,5; 0; $5\cdot10^{13}$; $10\cdot10^{13}$; Плотность кинков, см$^{-2}$; 1; 2

В работах Кадушина и др. (см. литературу в [32]) по ИК-спектроскопии адсорбированных соединений олефинов с кислородом на поверхности твердых растворов $Co_xMg_{1-x}O$ и $Ni_xMg_{1-x}O$ был обнаружен ряд поверхностных соединений. Наряду с комплексами I—III (см. разд. 2.2) найдены прочно связанные комплексы IV и V и карбоксилатные комплексы VI:

HC=CR (IV) HC=CH (V) $[R{-}C(O)(O)]^-$---M (VI)

С ростом концентрации активного металла Co или Ni в твердом растворе концентрация комплексов IV—VI увеличивается нелинейно. Это указывает на необходимость для их образования нескольких атомов переходного металла. Концентрация комплексов I—III также возрастает, но не так быстро. Как уже указывалось в разд. 2.2, π-аллильные и π-комплексы I—III ответственны за парциальное окисление, а комплексы IV—VI — за глубокое окисление олефинов. Поэтому в катализаторах — разбавленных твердых растворах — селективность по выходу продуктов парциального окисления (акролеин из пропилена) выше, чем при использовании концентрированных.

Теплота адсорбции пропилена на предварительно окисленных образцах $Co_xMg_{1-x}O$ увеличивается с ростом концентрации Co [8]. Это указывает на образование более окисленных комплексов типа IV—VI.

В [42] нами предложена упрощенная схема окисления олефинов, согласно которой селективность превращения углеводородного комплекса на поверхности определяется числом атомов кислорода, реагирующих с ним:

$$\text{Комплекс} + O^* \longrightarrow C_lH_mO_p, \qquad v_1 = k_1[\text{Комплекс}][O^*],$$
$$\text{Комплекс} + nO^* \longrightarrow CO + CO_2, \qquad v_2 = k_2[\text{Комплекс}][O^*]^n,$$

где O* — нская активированная форма кислорода, необходимая для окисления.

При этом чем больше n, тем вероятнее глубокое окисление. К похожим выводам пришли Пятницкий и Голодец (см. [2]), рассмотревшие зависимость селективности от поверхностной концентрации активного компонента катализатора. Используя уравнение для параллельной схемы типа (1) или (6), нетрудно получить уравнения для селективности катализаторов по выходу продуктов парциального (S_1) и глубокого (S_2) окисления

$$S_1 = \frac{k_1}{k_1 + k_2\omega}, \qquad S_2 = \frac{k_2\omega}{k_1 + k_2\omega}, \tag{12}$$

где ω зависит от общей концентрации атомов активного металла на поверхности.

Авторы получили несколько более сложные выражения при рассмотрении параллельно-последовательного процесса окисления *о*-ксилола на V_2O_5, нанесенном на оксид алюминия:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad \text{ОТА} \qquad\qquad \text{Ф} \qquad\qquad \text{ФА} \\ \qquad\qquad\qquad\ \uparrow \qquad\qquad\quad \uparrow \qquad\qquad\ \uparrow \\ o\text{-Ксилол} - \left| \begin{array}{l} \xrightarrow{O} [RO] \xrightarrow{O} [RO_2] \xrightarrow{O} [RO_3] \\ \xrightarrow{O} [\text{Комплекс}] \xrightarrow{nO} CO_2 \end{array} \right. \end{array},$$

где о-толуиловый альдегид (ОТА), фталид (Ф) и фталевый ангидрид (ФА) — продукты парциального окисления, содержащие возрастающее число атомов кислорода.

Исследование зависимости селективности от концентрации V_2O_5 на поверхности Al_2O_3 показало, что с ростом c_V (число атомов V по отношению к общему числу атомов металла на поверхности) от 0,02 до 0,4 селективность $S_{ОТА}$ уменьшается, а $S_Ф$ и $S_{ФА}$ проходят через максимум.

К близким выводам пришли и Захтлер с сотр. в более ранней работе [43]. По их мнению, селективность образования продуктов глубокого или мягкого окисления на оксидах определяется не столько энергией связи металл — кислород q_{MO}, сколько градиентом этой концентрации по заполнению $\theta : \partial q_{MO}/\partial\theta$, т. е. неоднородностью поверхности. Например, в ряду MnO_2, V_2O_5 и $V_2O_5 \cdot SnO_2$ градиент $\partial q_{MO}/\partial\theta$ возрастает, и соответственно растет селективность образования бензойной кислоты при окислении бензальдегида. По мнению авторов [43], после того как органическая молекула прореагировала с первым кислородным атомом поверхности, вероятность ее взаимодействия со следующим атомом O будет тем меньше, чем прочнее он связан с поверхностью. По сути дела, это тот же эффект ансамбля.

Действительное распределение активных центров на поверхности нанесенных катализаторов — нестатистическое. Нами показано методом ЭПР, что на нанесенных V_2O_5/MgO, V_2O_5/Al_2O_3, MoO_3/MgO и MoO_3/Al_2O_3 уже при малых концентрациях

[1% (масс.)] активный компонент собирается в кластеры размером 5—10 атомов (литературу см. в [32]). С ростом концентрации V_2O_5 или MoO_3 размер кластера увеличивается. Это должно в некоторой степени сглаживать зависимость селективности от концентрации активного оксида.

Сложные зависимости селективности окисления метанола от состава твердых растворов α-$Al_{2-x}V_xO_3$ и $Sn_xV_{1-x}O_2$, где $x = 0 \div 0{,}2$, найдены в [44]. Выход формальдегида возрастал с ростом x и проходил через максимум при $x = 0{,}03$; выход CO_2 в этой же области уменьшался. Авторы объясняют эту зависимость особым характером перескоков электронов между ионами при $x = 0{,}03$. Можно представить себе и другой механизм. По схеме (10) глубокого окисления, приведенной в разд. 2.1, эта реакция может протекать по двум направлениям: через карбонатные и через карбонильные комплексы. Можно предположить, что предшественником карбонильного комплекса является пероксидный комплекс. Последний образуется с помощью ион-радикала O_2^-:

$$M^{(n-1)+} + O_2 \longrightarrow M^{n+}O_2^-;$$
$$M^{n+}O_2^- + RH \longrightarrow M^{(n-1)+} + ROOH \text{ и т. д.}$$

По этой схеме для инициирования глубокого окисления требуется лишь один электрон, а далее идет радикальная реакция.

По нашим данным [42], в окислительном дегидрировании бутилена в бутадиен на нанесенных V_2O_5/Al_2O_3-катализаторах выход C_4H_6 возрастает с увеличением концентрации V_2O_5 от 0 до 1,5%, а далее мало изменяется. Соответственно селективность проходит через максимум, так как одновременно возрастает выход CO_2. Добавка CO увеличивает выход бутадиена за счет реакции

$$CO + O^- \longrightarrow CO_2 + e^-$$

Атомная форма кислорода O^-, как было предположено, ответственна за выход CO_2, а ион-радикал O_2^- — за продукт мягкого окисления C_4H_6. Это объяснение в настоящее время необходимо модифицировать следующим образом: обе ион-радикальные формы O^- и O_2^- будут ответственны за глубокое окисление. Парциальное же окисление и окислительное дегидрирование определяются решеточным кислородом O^{2-} или $\gg M{=}O$ [см. схему (11) в разд. 2.3].

Для образования O_2^- при адсорбции кислорода требуется одноэлектронный переход, O^- — двухэлектронный, а O^{2-} — четырехэлектронный. Отсюда вытекает необходимость участия разного числа атомов переходных металлов для этих переходов (или разной степени их восстановления).

Захтлер [13] отмечает различное влияние ансамбля на окисление H_2 и CO. На металлах, например на Ir, окисление H_2 про-

текает быстрее, чем окисление CO, и ингибируется при адсорбции CO, а на Ir — порфирине, наоборот, окисление CO протекает быстрее. Это объясняется тем, что для адсорбции CO требуется один атом, а для адсорбции H_2 — ансамбль из двух атомов.

Из других реакций, в которых четко наблюдается влияние ансамбля на селективность, отметим разложение спиртов [18]. Статистический анализ большого числа литературных данных показал, что скорость дегидрирования возрастает, а скорость дегидратации не изменяется с ростом параметра решетки оксида. Соответственно первая реакция является структурно-чувствительной, а вторая — структурно-нечувствительной.

2.5. СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Стерическое влияние на селективность тем сильнее, чем больше размеры молекулы, взаимодействующей с активным центром, чем больше заместителей или боковых групп, даже непосредственно не связанных с реагирующими атомами, она имеет. В обзоре [13] приведен пример структурно-нечувствительной реакции изотопного обмена бутенов с дейтерием, сопровождающейся изомеризацией двойной связи:

$$\mathrm{C{-}C{-}C{=}C + M{-}D \longrightarrow C{-}C{-}C(M){-}C{-}D \xrightarrow{\text{вращение}} D{-}C{-}C(M){-}C(H){-}C \longrightarrow D{-}C{-}C{-}C{=}C + M{-}H}$$

Реакция протекает на одном атоме металла за счет вращения связи M—C. При наличии заместителей у атома металла M вращение будет заторможено, и реакция не произойдет.

Высокой стерической селективностью обладают некоторые биокатализаторы — ферменты, которые часто ускоряют реакцию лишь одного вещества из нескольких химически похожих, но стерически отличных. Широко распространено образное выражение Э. Фишера, что фермент так же относится к субстрату, как ключ к замку. Такие примеры высокой стерической селективности известны и в гетерогенном катализе (темплат-эффект, или эффект матрицы). Предельным случаем стереоселективного катализа является получение одного из оптически активных изомеров — право- или левовращающего на поверхности асимметрических катализаторов. На некоторых Ni-катализаторах, модифицированных оптически активными лигандами, удается достичь при гидрировании карбонильных соединений почти 100%-ных выходов оптически активных спиртов [45].

В работах Баландина и Клабуновского [29, 46] исследована кинетика гидрирования на скелетном никеле различных производных триптицена:

Оказалось, что реакция идет легко при комнатной температуре, несмотря на стерические препятствия. Авторы сделали вывод о том, что активные центры должны находиться не на гладкой поверхности, а на выступах. Выступ должен подходить к реагенту, как ключ к замку.

В свете новых данных о механизме гидрирования это объяснение представляется неправильным. Соморджаи [39] показал, что для гидрирования органическая молекула вообще может не соприкасаться гидрируемой группировкой $>C{=}O$ или $>C{=}C<$ с поверхностью катализатора. Работающий катализатор — металл — в значительной степени покрыт островками органических продуктов уплотнения, более или менее обезводороженных и имеющих систему сопряженных двойных связей. На оставшихся свободных участках металла происходит активация водорода; органическая молекула адсорбируется поверх такого органического остатка — «кокса». Атомы H диффундируют по органическому остатку (механизм спиловера) и гидрируют органическую молекулу.

Реакция гидрирования, как уже указывалось, является структурно-нечувствительной. Влияние оптически активных лигандов на асимметрический синтез с этих позиций может быть объяснено их адсорбцией на органическом остатке.

Получение стереорегулярных полимеров осуществляется на поверхности твердых катализаторов, в которых создаются стерические затруднения около активного центра, т. е. матрица отбирает нужную реакцию из нескольких возможных. Таким путем был синтезирован, например, изотактический полипропилен полимеризацией пропилена на катализаторе Циглера — Натта $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ [47].

Наиболее распространенными стереоселективными катализаторами являются цеолиты. Благодаря молекулярно-ситовому эффекту — наличию пор с размерами, сравнимыми с размерами самих молекул, — удалось осуществить ряд промышленных процессов [48, 49]. В последние годы быстро развивается применение нового уникального класса высококремнистых цеолитов типа ZSM-5. Кристаллическая структура ZSM-5 представляет две двумерных сетки пересекающихся каналов поперечником $0{,}54 \times 0{,}56$ нм. С помощью этого цеолита разработан ряд новых селективных каталитических процессов: селективный крекинг *н*-парафинов с получением высокооктанового бензина, изомери-

зация ксилолов с получением преимущественно *n*-ксилола, диспропорционирование толуола с получением *n*-ксилола.

Особенно большой интерес во всем мире вызвал осуществленный впервые на высококремнистых цеолитах ZSM-5 селективный синтез углеводородов из метанола. Разработка этого процесса перспективна в плане превращения угля в жидкое топливо. Процесс протекает двухстадийно с образованием углеводородов C_4—C_{10} через стадию диметилового эфира:

$$CH_3OH \xrightarrow{H^+} CH_3OCH_3 \longrightarrow C_4H_8 \div C_{10}H_{14}.$$

Активными центрами являются, по-видимому, кислотные центры Бренстеда вблизи атомов Al в решетке высококремнистого цеолита. Образование больших молекул ограничено размерами полостей цеолита. Среди полученных молекул много замещенных бензолов вплоть до дурола — симметричного тетраметилбензола.

В работах Вайса [49] рассмотрена связь селективности действия цеолитов с особенностями диффузии молекул по их порам. Диффузия в цеолитах, по Вайсу, имеет конфигурационный характер и часто зависит от малых изменений в форме молекул. Например, в цеолите CaA коэффициент диффузии *D* *транс*-бутена в 200 раз больше, чем *цис*-бутена. В цеолите CaA большая молекула триглицерида $C_{53}H_{10}O_6$ превращается в такие же продукты, как маленькая молекула CH_3OH. Это объясняется диффузией ее в порах в вытянутом состоянии:

Эффективный поперечник этой молекулы несколько больше поперечного сечения поры цеолита, что указывает на активированный характер диффузии. Энергия активации диффузии в цеолите Na-ZSM-5 возрастает в ряду *о*-ксилол, *трет*-бутилбензол, 1,3,5-триметилбензол, составляя 38, 50, 80 кДж/моль соответственно.

Если селективность процесса на цеолитах определяется только диффузией, тогда селективность цеолита в реакции двух веществ, отличающихся значениями *D*, будет зависеть от отношения коэффициентов диффузии $S=(D_1/D_2)^{1/2}$. Это действительно подтвердилось на примере селективного получения только *n*-ксилола при алкилировании бензола метанолом.

Другой причиной высокой селективности цеолитов является влияние размеров и формы полостей цеолитов непосредственно на константу скорости каталитической реакции, т. е. связь объема и формы активированного комплекса со структурой цеолита. Селективный крекинг *н*-парафинов и олефинов C_6—C_9 на

цеолите ZSM-5 по сравнению с монометилзамещенными определяется [50] более высокой собственной константой скорости первых из них. Например, для гексена-1 константа скорости *k* крекинга вдвое больше константы скорости образования 3-метилпентена-1, а коэффициенты диффузии *D* обоих углеводородов равны $1{,}4\cdot10^{-4}$ см²/с. Это объясняется [50] тем, что поперечное сечение активированного комплекса для метилзамещенных углеводородов составляет 0,49×0,60 нм, т. е. превышает сечение поры цеолита. Активированный комплекс может быть размещен лишь в местах пересечения каналов цеолита. В случае диметилзамещенных углеводородов уменьшается не только *k*, но и *D*.

Успехи в селективном синтезе углеводородов из метанола на цеолитах привели исследователей к мысли о возможности использовать цеолиты для селективного синтеза углеводородов непосредственно из CO и H_2, минуя стадию синтеза метанола. Жидкие углеводороды, получаемые в синтезе Фишера — Тропша, содержат в основном олефины нормального строения, а для жидкого топлива с высоким октановым числом необходимы ароматические и разветвленные углеводороды. Практическое значение имеет также селективное получение низших олефинов из CO и H_2.

Эксперименты показали [51], что смешением или соосаждением катализатора синтеза Фишера — Тропша и СВК — сверхвысококремнистого цеолита — действительно удается получить катализатор с повышенной селективностью к синтезу ароматических углеводородов. Если на чистом железном катализаторе синтеза Фишера — Тропша выход ароматических углеводородов составляет доли процента, а селективность низка, то на Fe, соосажденном с СВК, селективность при 653 K и 5 МПа возрастает до 20%. Еще выше (до 30%) селективность синтеза ароматических углеводородов на бинарном катализаторе из цеолита СВК и Zn-Cr-катализаторе синтеза метанола.

При пониженном содержании Fe в смешанном катализаторе Fe+цеолит можно достичь высокой селективности синтеза в низшие олефины, а на цеолите Fe+Mn+цеолит — даже 90% [51]. Сообщается [52] о высокой селективности в синтезе олефинов C_2—C_4 (48%) катализатора $Ru_3(CO)_{12}$, нанесенного на цеолит NaX. На катализаторах синтеза метанола ($ZnCr_2O_4$, ZnO+CuO), смешанных с цеолитами эрионитом и HZSM-5, также наблюдалось селективное превращение $CO+H_2$ в низшие углеводороды [53]. Во всех этих системах взаимодействие $CO+H_2$ осуществляется на гидрирующей металлической фазе, а дальнейшие превращения углеводородов, ограничивающие рост цепи, — на цеолите. Цеолит выступает здесь в роли ограничителя роста цепи.

Попытки осуществить синтез углеводородов из CO с H_2 внутри полостей цеолитов пока не увенчались успехом. Как показали исследования строения смешанных катализаторов, гидри-

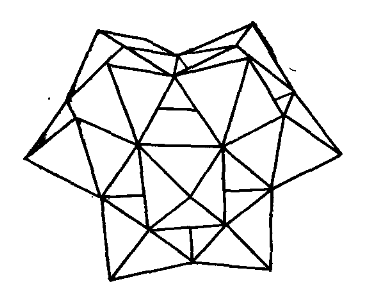


Рис. 2.7. Расположение полиэдров в ячейке (анионе) Кеггина, образующего структуру гетерополикислот

рующий компонент находится на внешней поверхности цеолитов.

Новый класс катализаторов, обладающих высокой кислотностью и цеолитным действием, — гетерополикислоты (ГПК) $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3VMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_6Mo_6O_{40}$, $H_3SiW_{12}O_{40}$ и их соли. Все эти соединения имеют в основе структуры анион Кеггина, состоящий из 12 октаэдров WO_6 или MoO_6, окружающих тетраэдр PO_4, VO_4 или SiO_4 (рис. 2.7). Кристаллическая решетка гетерополикислот содержит также кристаллизационную воду.

Оказалось [54], что на гетерополикислотах также осуществляется синтез углеводородов из метанола. Например, на $H_3PW_{12}O_{40}$ и $H_4SiW_{12}O_{40}$ при 573 К основными продуктами являются алифатические углеводороды, среди которых преобладает изобутан. Число кислотных центров типа Бренстеда было измерено по адсорбции пиридина ($C_5H_5NH^+$). При этом все протоны в твердой ГПК доступны молекулам пиридина. Скорость синтеза углеводородов также пропорциональна концентрации протонов во всем объеме ГПК, а не на внешней поверхности. Последняя очень мала — 3—4 $м^2/г$.

Соли гетерополикислот также активны в синтезе углеводородов из метанола. Из них Ag- и Cu-соли ГПК оказались активнее ГПК в H-форме. Селективность этих солей относительно различных углеводородов близка к селективности ГПК, что указывает на одинаковый механизм. Предполагается, что и в этом случае активными центрами являются протоны.

Селективное действие гетерополикислот и их солей в парциальном окислении органических соединений может быть связано с матричным эффектом. Наиболее активны и селективны $H_3PMo_{12}O_{40}$, $CuPMo_{12}O_{40}$, $CsPMo_{12}O_{40}$, $H_3SiMo_{12}O_{40}$, $H_3PV_2Mo_{10}O_{40}$. При 450—650 К этилен, пропилен и бензол почти не окисляются на $H_3PMo_{12}O_{40}$; бутены окисляются в малеиновый ангидрид и CO_2, бутадиен в фуран и CO_2, фуран в малеиновый ангидрид, акролеин в акриловую кислоту, метилэтилкетон в уксусную кислоту и ацетальдегид, метанол в формальдегид [55]. Вольфрамовые системы менее активны и селективны. Удаление кристаллизационной воды из системы приводит к заметному уменьшению активности и селективности, возможно, из-за «схлопывания» полостей между анионами. Таким образом, и в этом случае в катализе участвует весь объем гетерополикислоты, как и в селективном катализе на цеолитах.

Изучены [56, 57] различные реакции парциального окисления на ГПК. Каталитические свойства ГПК в этих реакциях объясняют сочетанием кислотных, окислительно-восстановительных и

стереоселективных свойств. Например, альдегид по кислотному механизму превращается в кислоту:

$$RCHO \xrightarrow{+H_2O \text{ или } H_2^+} \begin{matrix} RCH(OH)_2 \\ \text{или } RCH(OH)OMo \end{matrix} \xrightarrow[-H_2]{} RCOOH.$$

Окислительная активность $H_3PMo_{12}O_{40}$ слишком слабая для окисления олефинов C_2 и C_3, но достаточна для окисления альдегидов, кетонов и олефинов C_4. При окислительно-восстановительном процессе структура Кеггина не разрушается:

$$H_3PMo_{12}^{VI}O_{40} \xrightarrow{+H_2} H_5PMo_2^{V}Mo_{10}^{VI}O_{40} \longrightarrow H_3PMo_2^{V}Mo_{10}^{VI}O_{39} + H_2O$$

В работе Кутырева и др. [58] изучены ГПК, модифицированные щелочными металлами, как катализаторы парциального окисления метакролеина в метакриловую кислоту. Активными и селективными оказались соли $CsPMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ и $KPMo_{12}O_{40} \times xH_2O$. Соли Li и Na и кислота $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ менее активны, низкоселективны и после 2—5 ч работы дезактивируются. Увеличение концентрации щелочного катиона до $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ резко снижает селективность.

Изучение этих систем методами ИКС и рентгеноструктурного анализа и сопоставление с литературными данными [58] позволило авторам [59] объяснить найденные зависимости особенностями структуры ГПК и ее солей. Координационное число цезия — 12, калия — 8, натрия — обычно 6, а лития — 4, соответственно в калиевых и цезиевых солях катионы взаимодействуют как с вершинными Mo=O кислородами аниона Кеггина, так и с некоторыми мостиковыми атомами Mo—O—Mo. В Na- и Li-солях катионы взаимодействуют только с мостиковым кислородом. Общее число наружных ионов кислорода в гетерополианионе — 36, из них в молибденильных группах — 12, так что в однозамещенных солях $MPMo_{12}O_{40}$ с катионом связана лишь часть атомов кислорода.

При прокаливании до 300—330 °C удаляется большая часть кристаллизационной воды, и структура обезвоженных образцов сильно зависит от радиуса введенного катиона. В случае больших катионов (K^+, Cs^+, NH_4^+) катализатор сохраняет ультрапористую структуру даже при практически полной дегидратации (рис. 2.8). Полная дегидратация образца $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ приводит к росту удельной поверхности от 10—15 до 120 $м^2/г$. В Li- и Na-солях и в кислоте происходит сжатие структуры, и часть анионов смещается в освободившиеся каналы.

Согласно [60], стадия активации карбоксильной группы альдегида при окислении происходит путем взаимодействия с молибденильным кислородом:

$$R{-}C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + O{=}Mo\begin{matrix}\nearrow \\ \searrow\end{matrix} \longrightarrow R{-}C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O{=}Mo\begin{matrix}\nearrow \\ \searrow\end{matrix}\end{matrix} + H^+$$

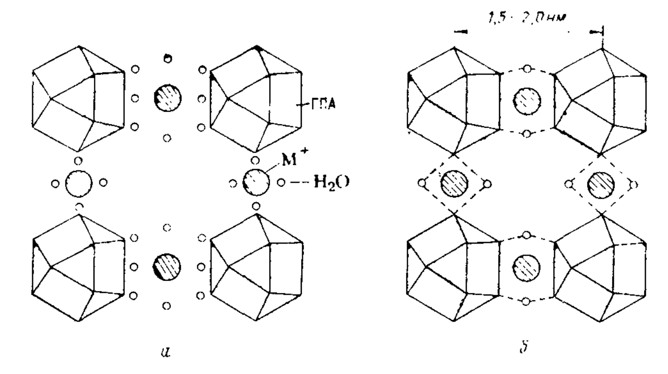


Рис. 2.8. Структура калиевой или цезиевой соли гетерополикислоты $H_3PMo_{12}O_{40}\cdot xH_2O$:

проекции на плоскость одного слоя структуры катализатора до (*а*) и после (*б*) дегидратации (ГПА — гетерополианион)

В не полностью замещенных К- и Cs-солях ГПК создается оптимальная концентрация Mo=O-групп. В полностью замещенных солях $K_3PMo_{12}O_{40}$ и $Cs_3PMo_{12}O_{40}$ из-за ультрапористости протекает в основном глубокое окисление органической молекулы, а в Li- и Na-солях ГПК группы Mo=O труднодоступны. Это подтверждается и экспериментами по реокислению. Скорость реокисления К- и Cs-содержащих катализаторов велика из-за легкости диффузии кислорода, а остальных катализаторов мала. Таким образом, в частично замещенных К- и Cs-солях гетерополикислот создаются оптимальные условия для селективного окисления изобутилена в метакриловую кислоту. Селективность обеспечивается стерическими затруднениями при вхождении органической молекулы в каналы структуры ГПК. Как полная проницаемость ультрапор, так и их отсутствие снижают селективность.

Изучение кинетики окисления метакролеина в метакриловую кислоту на Cs-соли MoV — ГПК [61] показало, что протекание реакции можно упрощенно описать треугольной схемой (см. рис. 2.1). Как уже указывалось выше, скорость реокисления $v_{ок}$ велика, а поэтому при стадийном окислительном катализе скорость каталитической реакции примерно равна скорости восстановления $v_{восст}$:

$$v=\frac{v_{ок}\cdot v_{восст}}{v_{ок}+v_{восст}}\approx v_{восст}. \qquad (13)$$

В этом случае в уравнение селективности не входит парциальное давление кислорода, и селективность определяется уравнением (4) или применительно к данному случаю

$$S_{МАК}=\frac{k_1}{k_1+k_2}-\frac{k_3}{k_1+k_2}\cdot\frac{p_{МАК}}{p_{МА}}, \qquad (14)$$

где k_i — константы скорости окисления в соответствии с треугольной схемой; $p_{МАК}$ и $p_{МА}$ — парциальные давления метакриловой кислоты и метакролеина соответственно.

При 310 °С на этом катализаторе получена селективность 75%. Достижению более высокой селективности мешает высокое значение константы дожигания k_3.

Можно предположить, что повышенная селективность окисления изобутилена в метилакролеин по сравнению с селективностью окисления пропилена на Bi-Mo-Fe-Co-O-катализаторе, модифицированном К и Cs, также вызвана стерическими причинами. Возможно, это вызвано особой ориентацией изобутилена в приповерхностных полостях катализатора.

На цеолитах, содержащих ионы переходных металлов, обычно протекает глубокое окисление органических соединений. Причиной такой селективности и в этом случае являются протекание реакции по последовательному механизму и высокое значение константы k_2 в уравнениях типа (14). Однако в [62] показано, что на катионных формах узкопористых цеолитов (типа шабазита, эрионита, морденита, клиноптилолита) можно осуществить селективное окислительное дегидрирование этилбензола в стирол и циклогексана в циклогексен. Размеры входных окон этих цеолитов не позволяют молекулам циклогексана или этилбензола проникнуть во внутренние полости цеолитов. Присутствие катионов переходных металлов на внешней поверхности цеолита ускоряет глубокое окисление углеводородов. В широкопористых цеолитах типа Y селективность окислительного дегидрирования этилбензола может быть повышена введением катионов щелочноземельных металлов. Скорость реакции возрастает в ряду LiY, NaY, KY. Таким образом, закономерность изменения окислительных свойств цеолитов под влиянием щелочных металлов аналогична соответствующей закономерности для ГПК.

2.6. РОЛЬ МНОГОФАЗНОСТИ

Высокая селективность катализаторов парциального окисления в последнее время достигнута с применением многокомпонентных систем. В табл. 2.2 приведен ряд результатов по конверсии и селективности окислительных катализаторов.

На рис. 2.9 схематически изображено изменение селективности катализаторов окисления пропилена в акролеин и акриловую кислоту по данным [65] по годам. В 50-х годах лучшим катализатором был Cu_2O с максимальной селективностью 50%, в 60-х годах — молибдат висмута (селективность 85%, конверсия 82%), в настоящее время применяют четырех-, пяти- и шестикомпонентные оксидные катализаторы. Необходимость нескольких компонентов в селективных катализаторах парциального окисления не является случайной.

Таблица 2.2. Селективность некоторых катализаторов парциального окисления углеводородов

Катализатор	Окисляемый углеводород	Продукт	Конверсия, %	Селективность, %	Литература
Bi-Mo-Co-Fe-K-O	Пропилен	Акролеин	97	92	[63]
Bi-Mo-Co-Fe-Sb-K-O	Бутилен	Метилакролеин	98	86	[63]
Bi-Mo-Fe-Co-Ni-P-O	Пропилен	Акрилонитрил	98	83	[63]
V-Ti-P-R-O, где R=РЗЭ	*о*-Ксилол	Фталевый ангидрид	100	76—78	[64]
V-Mo-Ni-R-O	Бензол	Малеиновый ангидрид	100	75	[64]

Таблица 2.3. Активные центры в молибдате висмута [66]

Стадия	Мацуура [68]	Габер и Гжибовска [69]	Слейт [70]	Бурриигтон и Грассели [66]
Хемосорбция олефина	Mo	Bi	Mo	Mo
Образование аллила с отщеплением первого атома H	Mo	Bi	Mo	Bi
Удаление остальных атомов H	Mo	Mo	Mo	Mo

В табл. 2.3 сопоставлены данные разных исследователей относительно роли Bi и Mo в наиболее распространенном катализаторе парциального окисления — молибдате висмута. Независимо от разных конкретных предположений о ионах, ответственных за активацию молекул, почти все авторы предполагают, что катализатор имеет центры двух типов: углеводород адсорбируется на одном ионе, а кислород — на другом. Большинство исследователей считает также, что адсорбция олефина происходит на анионообразующем элементе: Mo в случае молибдата Bi. Аналогичным образом предполагают, что на $FeSbO_4$ олефин адсорбируется вблизи Sb, а на ванадатах — вблизи V [67].

Увеличение активности и селективности у многокомпонентных катализаторов присуще не только гетерогенным катализаторам. Голодов [71] рассматривает

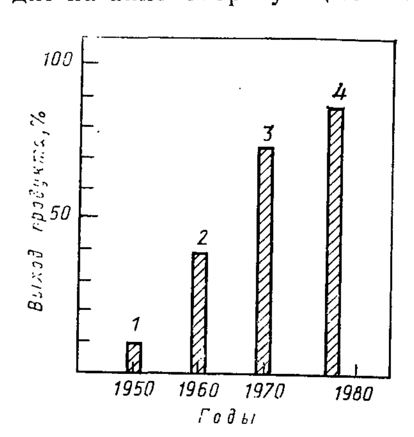


Рис. 2.9. Изменение селективности катализаторов окисления пропилена в акролеин и в акриловую кислоту:
1 — Cu_2O; *2* — Bi — Mo — O; *3* — Bi — Mo — Fe — Cs — O; *4* — Bi — Mo — Fe — Co — Sb — K — O

многочисленные примеры синергизма в гомогенном катализе, когда в реакции A+B⟶C вещество A реагирует с одним катализатором $K_{(1)}$, а соединение B — с другим катализатором $K_{(2)}$. В этом случае взаимодействие двух промежуточных продуктов протекает обычно с более высокой скоростью, чем при катализе индивидуальными $K_{(1)}$ и $K_{(2)}$:

$$A + K_{(1)} \rightleftharpoons AK_{(1)}; \qquad B + K_{(2)} \rightleftharpoons BK_{(2)},$$
$$AK_{(1)} + BK_{(2)} \rightleftharpoons K_{(1)}ABK_{(2)} \longrightarrow K_{(1)} + K_{(2)} + C.$$

Например, окислительное карбонилирование аминов катализируется совместно ионами Pd^{II} и Cu^{II}. Из них Pd^{II} активирует молекулу CO, восстанавливаясь до Pd^{I} и Cu^{II} — молекулярный кислород и таким образом реокисляет Pd^{I}.

Такие бинарные (или тройные) композиции ионов часто проявляют синергический эффект, т. е. непропорциональное возрастание скорости реакции и селективности при изменении состава. Еще больших эффектов, по Голодову, можно добиться, когда один ион (например, Pd) иммобилизован на твердом носителе, а второй ион (Cu) сохраняется в растворе и легко взаимодействует в присутствии воды с кислородом воздуха. Поверхность здесь может играть роль стабилизатора промежуточных активных валентных состояний катализатора, например Pd^{I}.

Во всех работах о селективности окислительных катализаторов практически не учитывается то обстоятельство, что селективными катализаторами являются сложные системы, состоящие из нескольких фаз. В многокомпонентном многофазном катализаторе разные стадии процесса могут ускоряться разными фазами. Поэтому при подборе селективного катализатора сложного процесса важно в первую очередь изучить механизм каталитической реакции, выявить наилучшие катализаторы и фазы, ускоряющие отдельные реакции, и затем сконструировать сложный катализатор [65].

Таким методом еще более 50 лет назад был подобран селективный катализатор синтеза бутадиена из спирта [72]:

$$2C_2H_5OH \longrightarrow C_4H_6 + 2H_2O + H_2.$$

Создатель этого катализатора С. В. Лебедев и его сотр. выделили стадии процесса: дегидратацию, дегидрирование и конденсацию и, подобрав для каждой стадии свой катализатор, сознательно сконструировали сложный катализатор, состоящий из оксидных фаз, ускоряющих каждую стадию.

В каталитическом риформинге превращение углеводородов катализируется твердыми катализаторами, в которых переходные металлы, в особенности Pt или Ni, комбинируют с кислотным оксидом, например алюмосиликатом или Al_2O_3, содержащим фтор [73, 74]. По Милсу [74], компоненты катализатора обладают различными функциями: Pt — дегидрирующей, а кислотный оксид — изомеризационной активностью. Катализ протекает вблизи границы раздела фаз или за счет перемещения

активной промежуточной частицы с одной фазы на другую. Вайс [73] сконструировал катализатор оптимальной селективности в ароматизации парафинов, подобрав частицы Pt и алюмосиликата оптимального размера, исходя из требования разделения функций и скорости диффузии промежуточного олефина. Позднее было показано, что биметаллические катализаторы (Pt—Re, Pt—Sn и др.), нанесенные на Al_2O_3, обладают еще большей селективностью.

Роль многофазности в каталитическом окислении дискутируется уже длительное время. Еще в 1916 г. Лэнгмюр [75] указал на трудности интерпретации кинетики гетерогенной реакции газ — твердое тело в стационарном состоянии. Применим его рассуждения к каталитическому окислению, протекающему по стадийному механизму окисления — восстановления. Если одна из стадий, например окисление металла кислородом, протекает на поверхности одной из фаз (металла), скорость реакции v_1 будет пропорциональна поверхности этой фазы и давлению одного из компонентов (кислорода) p_{O_2}:

$$v_1 = k_1 n_1 p_{O_2} (1 - \theta_1),$$

где n_1 — число активных центров; θ_1 — заполнение поверхности кислородом.

Аналогично для взаимодействия другой фазы (оксида) с восстановителем (углеводородом RH) можно написать:

$$v_2 = k_2 n_2 p_{RH} (1 - \theta_2).$$

При равновесии $v_1 = v_2$, и если реакция протекает с превращением двух фаз (окисление — восстановление), это противоречит правилу фаз: число фаз (две твердые фазы и газ) плюс число независимых переменных (p_{O_2}, p_{RH}, T) будет больше, чем число компонентов (твердые компоненты и два газа) плюс два. Лэнгмюр логически вышел из этого противоречия, предположив, что при равновесии реакция протекает не в результате взаимодействия с газами на поверхности каждой фазы, а за счет реакции на границе раздела фаз.

Ряд авторов [76—78] распространил эту концепцию Лэнгмюра на стационарную каталитическую реакцию, протекающую по окислительно-восстановительному механизму. Если k_1 — константа скорости окисления на единице поверхности металла, а k_2 — константа скорости восстановления на оксиде, тогда существуют две возможности: или $k_1 p_{O_2} > k_2 p_{RH}$ и реакция будет протекать на оксиде, или $k_1 p_{O_2} < k_2 p_{RH}$ и реакция будет осуществляться на восстановленной фазе (металле). Даже случайное равновесие $k_1 p_{O_2} = k_2 p_{RH}$ будет нарушаться вследствие изменений p_{O_2} и p_{RH} во время реакции. Отсюда авторы [76—78] делают вывод, что стационарный катализатор должен состоять только из одной фазы.

Можно показать, что выводы авторов [76—78] об однофазности окислительных катализаторов неверны. Стационарные катализаторы не равнозначны равновесным [79]. Реакции окисления углеводородов всегда необратимы и в общем случае протекают при отклонении фазового состава катализатора от равновесного.

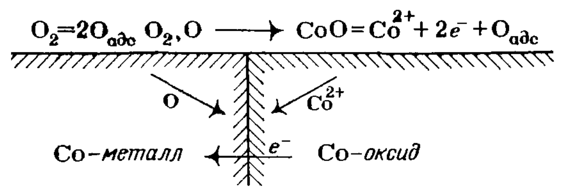


Рис. 2.10. Схема окислительно-восстановительного процесса на границе металл — оксид

Вагнер — один из авторов упомянутой работы [76] — позднее пришел [80] к выводу об ошибочности [76]. Конечная скорость транспортных процессов обусловливает возможность сосуществования двух фаз — окисленной и восстановленной в стационарном состоянии (рис. 2.10).

В окисленных фазах (CoO, FeO, Fe_3O_4) происходит диффузия ионов металла и электронов от мест с высокой к местам с низкой термодинамической активностью металла, т. е. от мест с низкой к местам с высокой активностью кислорода. Кроме того, возможна диффузия кислорода по кислородным вакансиям в оксидах и по поверхности. При небольших пересыщениях скорость образования новой фазы будет очень мала, поэтому через некоторое время после начала процесса в определенной области p_{O_2} и p восстановителя (H_2, углеводород) образуется стабильная «мозаика» фаз: окисленной и восстановленной.

В некоторых работах по селективному окислительному катализу утверждается, что в стационарных условиях катализаторы однофазны. В статье Слейта [70] селективность модифицированных оксидных катализаторов связывается с образованием вакансий в оксидной решетке. Трифиро и др. [81] отметили, что высокоселективные Te-содержащие катализаторы монофазны и образуют фазы $CdTeMoO_4$, $CoTeMoO_4$, $MnTeMoO_4$ и $ZnTeMoO_4$. Стационарная фаза V_4O_9 наблюдалась при окислении тетрагидрофурана в γ-бутиролактон [82].

В значительно большем числе статей, где применялся рентгенофазовый анализ окислительных катализаторов, показано, что катализаторы многофазны. Если даже вначале катализатор был однофазный, в процессе катализа он становится многофазным. Например, в противоположность ранее полученным результатам [81] в работе [83] показано, что Te-Mo-O-катализатор окислительного аммонолиза пропилена в процессе реакции превращается в смесь фаз: TeO_2, $TeMo_5O_{16}$, MoO_2, MoO_{11}. Увеличение числа фаз наблюдалось и в процессе окислительного аммонолиза пропилена на Ni-Co-Fe-Bi-Mo-O-катализаторе [84].

В исходном катализаторе содержались фазы β-$CoMoO_4$, $NiMoO_4$, Bi_2O_3, $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$. В ходе реакции появляется фаза $FeMoO_4$, содержание Mo, Bi, Fe, по данным измерений методом ЭСХА, возрастает, а содержание Co и Ni уменьшается.

Fe-Mo-O-Катализатор парциального окисления метанола в формальдегид должен включать наряду с фазой $Fe_2(MoO_4)_3$ избыток фазы MoO_3. Стабилизация этих фаз на носителе α-Al_2O_3 благоприятствует достижению устойчивой активности катализатора [85].

Во многих работах сообщается о многофазности селективных катализаторов, содержащих V_2O_5. В опровержение упомянутой выше работы [82] в [86] было доказано по данным рентгенофазового анализа, что ванадийоксидный катализатор окисления тетрагидрофурана в γ-бутиролактон состоит из двух фаз: V_4O_9 и V_2O_5.

Селективным катализатором окисления ароматических углеводородов является V_2O_5 с добавкой анатаза (TiO_2). В такой системе облегчается [87] топотактическое восстановление V_2O_5 в VO_2 благодаря кристаллохимическому соответствию фаз VO_2 и TiO_2. По данным метода EXAF S, эпитаксического соответствия между VO_2 и TiO_2 нет и на поверхности находится неупорядоченная фаза [88].

Аналогичная система изучена [89] в качестве катализатора окислительного аммонолиза γ-пиколина в никотинонитрил. В работе Борескова и др. [90] в условиях окисления *о*-ксилола обнаружено образование твердого раствора V^{4+} в TiO_2. Однако катализаторы с высоким содержанием (90%) этого твердого раствора оказались менее активными. На основании данных рентгенофазового анализа предположили [91], что активными центрами являются атомы на границе фаз V_2O_5 и V_6O_{13}, причем образование фазы V_6O_{13} облегчается в присутствии TiO_2.

В ванадийфосфорном катализаторе селективного окисления бутилена в малеиновый ангидрид обнаружены микродомены фазы $VOPO_4$ и фаза $(VO)_2P_2O_7$. Активные центры, по мнению [92], расположены на границе раздела этих фаз. Эти границы кристаллографически когерентны, они представляют плоскости (203) $VOPO_4$ и (102) $(VO)_2P_2O_7$. Согласно [92], релаксация решетки замедлена по сравнению с окислительно-восстановительным процессом на поверхности. Образуются напряженные формы на поверхности, а избыточная энергия расходуется непосредственно на каталитическую реакцию.

В V_2O_5 — MoO_3-системе наблюдается сегрегация обоих оксидов при восстановлении. Ионы V^{4+} диффундируют при восстановлении в решетку. Образуются промежуточное соединение $V_9Mo_6O_{40}$ и фаза V_2O_5, обогащенная Mo.

Двухфазная система образуется при стационарном окислении бензола и ксилола на V_2O_5—MoO_3 [93]. Авторы отметили, что, вопреки [78], в этих условиях не достигается термодинамически равновесное состояние катализатора. Сегрегация фазы

Sb_2O_4 в условиях окисления углеводородов была обнаружена в катализаторах $Sn_{1-x}Sb_xO_2$ и $V_{1-y}Sb_yO_4$ [94].

В условиях каталитического окисления не всегда образуются отдельные фазы. Мы уже упоминали в разд. 2.3 об образовании кластеров в твердых растворах $Co_xMg_{1-x}O$ и $Ni_xMg_{1-x}O$. Это подтверждено магнитными измерениями, показавшими, что в условиях окислительного катализа ионы Co и Ni образуют кластеры, а не распределены статически в матрице MgO (см. [32]). Термодинамические расчеты свидетельствуют о том, что в подобных системах равное распределение ионов достигается лишь выше 1300 K, а при температуре катализа (600—700 K) ионы переходных металлов сегрегируются на поверхности. Восстановление и реокисление твердых растворов $Co_xMg_{1-x}O$ и $Ni_xMg_{1-x}O$ в условиях катализа может приводить к образованию микрочастичек NiO и CoO (или Co_3O_4), которые переходят в твердый раствор лишь выше 900 K.

Таким образом, во многих случаях (хотя и не всегда) в условиях окислительного катализа на смешанных оксидных катализаторах образуются две и более фазы. Авторы обзора [63] высказываются еще более решительно: твердые растворы не играют большой роли в катализе. Многокомпонентные катализаторы всегда многофазны.

В наших работах роль отдельных фаз в сложном Bi-Fe-Co-Mo-O-катализаторе парциального окисления пропилена в акролеин установлена с помощью рентгенофазного исследования структуры и мессбауэровских спектров *in situ* [95]. Исходный катализатор состоит в основном из четырех фаз: β-$CoMoO_4$, $Fe_2(MoO_4)_3$, γ-$Bi_2(MoO_4)_3$ и избыточной MoO_3. Кристаллографические решетки $Fe_2(MoO_4)_3$ и $Bi_2(MoO_4)_3$ близки по строению.

В условиях катализа (смеси $C_3H_6 : O_2$ состава 3 : 1, 2 : 1 и 1 : 1) содержание фазы $Bi_2(MoO_4)_3$ не изменяется, несколько возрастает содержание фазы $CoMoO_4$ и значительно уменьшается содержание фазы $Fe_2(MoO_4)_3$ вследствие ее восстановления в β-$FeMoO_4$. Последняя образуется только при наличии в системе фазы β-$CoMoO_4$. Исследование Bi-Fe-Mo-O-катализатора, не содержащего $CoMoO_4$, показало, что на таком катализаторе восстановления $Fe_2(MoO_4)_3$ не происходит. Чистый $Fe_2(MoO_4)_3$ также не восстанавливается в условиях катализа. Таким образом, Fe-молибдатная фаза является наиболее лабильной фазой в условиях катализа и ее восстановление осуществляется благодаря кристаллографической когерентности решеток β-$CoMoO_4$ и β-$FeMoO_4$. Фаза β-$FeMoO_4$ обнаружена в катализаторе по мессбауэровским спектрам. Рентгенографически она не проявляется из-за близости параметров решетки β-$FeMoO_4$ и β-$CoMoO_4$. Некоторое увеличение интенсивности рефлексов β-$CoMoO_4$ вызвано образованием β-$FeMoO_4$.

Стационарный выход продукта реакции — акролеина устанавливается значительно быстрее, чем стационарный фазовый состав. Это можно объяснить протеканием каталитической реак-

ции вблизи границы между окисленной и восстановленной фазами молибдатов Fe: на скорость катализа влияет не столько площадь фаз, сколько длина границы между ними, а длина ее мало изменяется при разных степенях восстановления.

Таким образом, в условиях катализа протекают следующие реакции:

$$Fe_2(MoO_4)_3 + 3Bi_2(MoO_4)_3 \longrightarrow 3Bi_3FeMo_2O_{12} + 8MoO_3,$$
$$Fe_2(MoO_4)_3 \xrightarrow[CoMoO_4]{+C_3H_6} 2FeMoO_4 + MoO_3 + O(C_3H_4O,\ OH). \quad (15)$$

Процесс окисления и восстановления катализатора можно схематически записать [65] в виде уравнений

$$C_3H_6 + 2Fe^{3+} + MoO_3 + O^{2-} \longrightarrow C_3H_4O + 2Fe^{2+} + MoO_2 + H_2O$$
$$O_2 + 2Fe^{2+} + M^{2+}MoO_3 \longrightarrow O^{2-} + 2Fe^{3+} + M^{2+}MoO_4$$

с последующим обменом электронов и кислорода на межфазной границе:

$$(2Fe^{2+} + MoO_2) + (2Fe^{3+} + M^{2+}MoO_4) \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (2Fe^{3+} + MoO_3) + (2Fe^{2+} + M^{2+}MoO_3).$$

Ион Co^{2+} из $CoMoO_4$, по-видимому, не участвует в окислительно-восстановительном процессе, так как замена $CoMoO_4$ на $MgMoO_4$ в сложном катализаторе мало изменяет характеристики каталитического процесса, хотя зародышеобразование фазы $FeMoO_4$ на поверхности β-$CoMoO_4$ протекает легче.

Роль молибдатов Fe в сложном Bi-Co-Mo-Fe-O-катализаторе показана при изучении мессбауэровских спектров *in situ* [95]. На рис. 2.11 приведена температурная зависимость изомерного сдвига I. S. мессбауэровского спектра Fe^{3+}, скорости окисления пропилена и отношения $r=[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$. Ниже 680 К (указано стрелкой) преобладает парциальное окисление, выше — глубокое окисление. Температурная зависимость окисления на воздухе удовлетворительно следует теоретической кривой в классическом дебаевском приближении для Fe^{3+}. То же справедливо

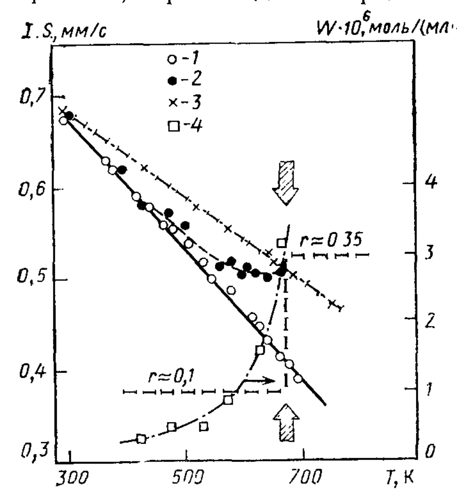


Рис. 2.11. Температурная зависимость изомерного сдвига (I. S.) мессбауэровских спектров Fe в Bi-Co-Fe-Mo-O-катализаторе и скорость окисления пропилена на воздухе (*1*), *in situ* в условиях селективного катализа (*2*) и после опытов при 680 К (*3*), а также скорость окисления пропилена (*4*) [95]

для опытов *in situ* при 300—520 К. Однако при $T>520$ К кривая I.S. отклоняется от теоретической и выходит в области селективного катализа на плато со значением I.S.=0,52 мм/с. В области перехода от селективного катализа к глубокому окислению скачком возрастает содержание Fe^{2+} (кривая *r*), а точки I.S. переходят на теоретическую кривую, характерную для Fe^{2+}.

Аномальное поведение I.S. объясняется следующим образом. На границе кристалла $Fe_2(MoO_4)_3$ в ходе реакции за счет извлечения кислорода решетки $O_{реш}$ образуются анионные вакансии $\square_x$

$$\square_3Fe_2Mo_3O_{12} \rightleftarrows [\square_3Fe_2Mo_3O_{12-x}\square_x{}^*]^* + xO_{реш},$$

где □ — вакантные додекаэдрические поры в гранатовой решетке.

Термически активируемая ионизация вакансии $\square \rightleftarrows \square^{+} + \delta e^{-}$ приводит к созданию избыточного отрицательного заряда. В опытах наблюдается кооперативная перестройка всего молибдата железа и образование возбужденной решетки. Состояние Fe^{3+} ($3d$, $^6S_{5/2}$) в исходном кристалле превращается в состояние $3d^{5+\delta}$ в возбужденном, являющееся промежуточным между Fe^{3+} и Fe^{2+}. При 680 К концентрация вакансий достигает критического значения, и на границе с β-$CoMoO_4$ образуются устойчивые зародыши β-$FeMoO_4$. На границе раздела фаз молибдатов двух- и трехвалентного железа в ходе катализа создается сверхравновесная концентрация вакансий □*, которые, диффундируя к поверхности, могут служить центрами диссоциативной адсорбции кислорода из газовой фазы с образованием $O_{реш}$. Стоком $O_{реш}$ служит граница молибдата железа с молибдатом Bi, где адсорбируется пропилен и протекает каталитическая реакция.

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы о роли различных фаз в Bi-Fe-Co-Mo-O-катализаторе парциального окисления пропилена. Фаза $Bi_2(MoO_4)_3$ необходима для адсорбции и активации пропилена. На фазе β-$FeMoO_4$ происходит адсорбция кислорода. Фаза $CoMoO_4$ необходима для стабилизации $FeMoO_4$ в условиях реакции. Возбужденная фаза $Fe_2Mo_3O_{12-x}$ является «транспортной артерией» для доставки необходимого количества $O_{реш}$ к активным центрам каталитического окисления. Фаза MoO_3, по-видимому, является буфером, препятствующим соблюдению стехиометрии в уравнениях (15) превращений молибдатов Fe. Относительное расположение фаз в работающем катализаторе показано на рис. 2.12.

Таким образом, повышенные активность и селективность сложных катализаторов окисления объясняются разделением стадий активации углеводорода, адсорбции кислорода и его диффузии между разными фазами. Для предотвращения нежелательной реакции глубокого окисления необходимо, чтобы вблизи активируемой органической молекулы отсутствовали активные формы кислорода O^- и O_2^-.

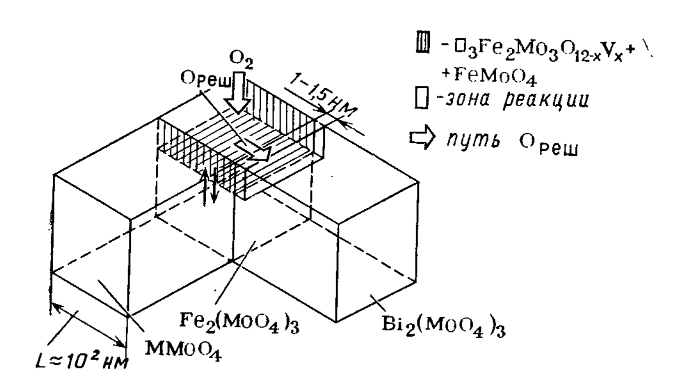


Рис. 2.12. Схема относительного расположения фаз в Bi-Co-Fe-Mo-O-катализаторе в условиях парциального окисления пропилена в акролеин

На основании чисто кинетического исследования Гельбштейн с сотр. [96] сформулировали двухцентровую схему окисления олефинов на сложных оксидных катализаторах. Согласно этой схеме (написанной авторами без уравнивания заряда) кислород адсорбируется на некоторых центрах X, а затем транспортируется к другим центрам Z, на которых вступает во взаимодействие с олефинами:

$$O_2 + X \rightleftarrows XO_2^-; \qquad X + XO_2^- \rightleftarrows 2XO^{2-};$$
$$Z + XO_2^- \rightleftarrows ZO^{2-} + X, \qquad XO_2^- + RH \longrightarrow X + CO_2 + H_2O;$$
$$ZO^{2-} + RH \longrightarrow Z + RO + H_2O.$$

Анализ кинетических закономерностей окисления изобутилена в метакролеин (отсутствие торможения при избытке одного из исходных реагентов, суммарный нулевой порядок в определенных экспериментальных условиях и др.) позволил предположить, что кислород и углеводород адсорбируются на разных активных центрах [97]. Стадийная схема процесса на Bi-Mo-Fe-Co-O-катализаторе была предложена в следующем виде:

$$\frac{1}{2}O_2 + X \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} XO; \qquad XO + Y \overset{k_2}{\rightleftarrows} YO + Z,$$

$$изо\text{-}C_4H_8 + Z \overset{k_3}{\rightleftarrows} Z\cdot C_4H_8; \qquad Z\cdot C_4H_8 + YO \overset{k_4}{\longrightarrow} P + Z + Y,$$

$$YO + Y \overset{k_5}{\longrightarrow} Y + YO \text{ (диффузия)},$$

где X — центры адсорбции кислорода; Y — места в объеме оксида, через которые осуществляется диффузия кислорода от центров X к центрам Z; P — продукты реакции.

Константа k_4 представляет собой сумму констант скоростей стадий парциального и глубокого окисления изобутилена (ИБ):

$$k_4 = k_4' + k_4''.$$

Скорость окисления изобутилена описывается сложным выражением:

$$v = \frac{K_3 k_4 p_{ИБ}}{1 + K_3 p_{O_2}\left(1 + \frac{k_4}{k_5}\right) + \frac{K_1}{k_2}\,\frac{K_3}{k_4}\,\frac{p_{ИБ}}{p_{O_2}}(1 + K_1 p_{O_2})}, \tag{16}$$

где K_1 и K_3 — константы адсорбционного равновесия кислорода и изобутилена соответственно.

Однако для селективности образования метакролеина получено относительно простое уравнение (17), аналогичное уравнениям (4) и (14) для треугольной схемы:

$$S = \frac{k_4 K_3}{k_4' K_3 + k_4'' K_1} - \frac{k_4'' K_3}{k_4' K_3 + k_4'' K_1}\,\frac{p_{МА}}{p_{ИБ}}, \tag{17}$$

где $p_{МА}$ и $p_{ИБ}$ — парциальные давления метакролеина и изобутилена соответственно.

Из уравнения (17) следует, что селективность S не зависит от константы k_5, т. е. от скорости диффузии.

Можно предположить, что и в синтезе Фишера — Тропша возможно образование активных центров на разных фазах и протекание различных стадий реакции на разных фазах.

Еще в работе Третьякова и др. [98] было показано, что платина, очищенная в сверхвысоком вакууме, гидрирует оксиды углерода лишь при 1500 К. В процессе реакции активность Pt быстро возрастает, а температура реакции снижается до 700 К. При обработке такого активированного катализатора кислородом происходит образование CO_2 и наблюдается уменьшение активности катализатора. Авторы сделали вывод, что наблюдаемая активация вызвана образованием на поверхности катализатора слоя углерода. Однако при диссоциации CO и O_2 на поверхности металла могут образоваться не только карбидные, но и оксидные фазы. В работе [99] по катализу реакции H_2+CO на Fe/SiO_2-катализаторе показано, что после катализа катализатор состоит из фаз Fe_3O_4, Fe_3C и металлического Fe.

Радиоизотопные исследования образования карбидов Co на $Co\text{-}ThO_2\text{-}SiO_2$-катализаторе в ходе синтеза были проведены Сахаровым с сотр. [100]. Катализатор был предварительно карбидирован с помощью CO, меченной ^{14}C, после чего проводился синтез углеводородов из CO и H_2 при 468 К. Изучали распределение ^{14}C в продуктах синтеза, а также в метане, полученном обработкой H_2 оставшегося карбида Fe. Опыты показали, что на Co-катализаторе, обуглероженном CO, имеются 4 различные формы углерода: 1) высокоактивный поверхностный углерод, быстро обменивающийся на стадии разработки катализатора своим углеродом с CO и легко гидрирующийся в CH_4; его доля составляет менее 10% исходного количества карбидного углерода; 2) менее реакционноспособная форма поверхностного и пр[illegible] поверхностного карбидного углерода (не более 5—6 монослоев

по расчету), способная участвовать как в изотопном обмене с CO, так и в непосредственном синтезе углеводородов C_2 и более тяжелых; доля этой формы близка к 50% исходного карбидного углерода; 3) и 4) — малореакционноспособные формы объемного карбидного углерода, практически не принимающие участия ни в изотопном объеме, ни в синтезе углеводородов, но различающиеся способностью гидрироваться в CH_4 по окончании синтеза. Наиболее трудно гидрируемая форма была отнесена не к карбиду, а к аморфному углероду в объеме катализатора. Содержание этих малореакционноспособных форм углерода в конце опыта почти в 4 раза превышало исходное количество карбидного углерода.

Согласно представлениям Розовского [101], синтез углеводородов и спиртов из CO и H_2 и карбидирование поверхности катализатора являются сопряженными реакциями. Если фазовое превращение катализатора и каталитическая реакция имеют общую стадию, то каталитическая реакция изменяет скорость фазового превращения. Активными центрами Fe-катализатора синтеза являются точечные дефекты поверхности карбида железа. Схема реакции синтеза может быть представлена в виде:

$$Fe_{\text{Акт.ц}} + H_2 \rightleftarrows Fe(H_2) \xrightarrow{CO} FeCOH_2 \longrightarrow FeC + H_2O$$

$$FeCOH_2 \updownarrow FeCOH \longrightarrow \text{Продукты синтеза}$$

Естественно предположить, что при катализе на Fe-катализаторах местами повышенной активности должны быть межфазовые границы карбида и металлического железа, где концентрация точечных дефектов в карбидном железе, очевидно, должна быть особенно высока.

Согласно последним исследованиям [102], в условиях синтеза на металлических катализаторах образуется несколько устойчивых карбидных фаз, обладающих различной реакционной способностью.

Изучение каталитических свойств специально синтезированных карбидов Co_3C и Co_4C показало [103], что по активности карбиды значительно уступают нанесенным Co-катализаторам. Активность последних была на 1—2 порядка выше, а селективность сдвинута в сторону образования тяжелых углеводородов. Каталитическая активность карбида Co_4C весьма устойчива, и конверсия при 195 °C после 10 ч работы практически не изменяется. Однако фазовый состав существенно изменяется: многие карбидные линии, по рентгеновским данным, исчезают в результате превращения карбида в металлический CO. Возможно, что здесь, как и в случае оксидного катализатора окисления, реакция идет на границе раздела фаз, которая может сдвигаться в условиях катализа, хотя число активных центров существенно не изменяется.

Спектры Мессбауэра и масс-спектральный анализ газов, образующихся при восстановлении водородом отработавшего Fe-катализатора 10% Fe/Al_2O_3, показывают [104], что при 285 °C уже через 30 мин контакта со смесью 10% CO/H_2 железо на 74% карбидируется; при этом образуются карбиды $\varkappa$-$Fe_{2,5}C$ и ε-$F_{2,2}C$. Методом отклика было показано, что промежуточными веществами синтеза являются не эти карбиды, а другие поверхностные соединения, содержащие углерод. В этой же работе установлено, что 17-часового восстановления катализатора водородом при 450 °C недостаточно для полного его восстановления: железо в конце восстановления только на 74% состоит из Fe^0, а 26% присутствует в виде Fe^{2+}.

Влияние степени окисленности металла на активность и селективность обсуждено во многих работах. Известно [105], что на чистых металлах Rh, Ru, Fe образуется только метан. Предокисление увеличивает скорость метанирования и приводит к появлению высших углеводородов. По данным [106], стационарная каталитическая активность Fe_2O_3/SiO_2 в синтезе Фишера — Тропша в 300 раз выше (в расчете на 1 г Fe), чем активность плавленого восстановленного Fe-катализатора. Такой катализатор не дезактивируется при образовании карбида. Предлагают [106] следующий ряд стадий синтеза:

$$3Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O; \qquad 2Fe_3O_4 + CO \longrightarrow 3Fe_2O_3 + C_{\text{акт}},$$

$$C_{\text{акт}} + 2H_2 \longrightarrow \text{Углеводороды}.$$

Мессбауэровское исследование Fe- и Fe-Mn-катализаторов, нанесенных на ультрасил, выполнено в Институте химической физики [107]. Селективность синтеза низших углеводородов из CO и H_2 на Fe-Mn-катализаторе значительно выше, чем на железном. В процессе синтеза наблюдается образование $\varkappa$-карбида железа и оксидной фазы Fe_3O_{4-x}. На Fe-Mn-катализаторе содержание оксидной фазы выше, чем на Fe-катализаторе без Mn.

Захтлер [13] описывает ряд случаев, когда MnO и другие оксиды (ZrO_2, TiO_2, La_2O_3) изменяют селективность гидрирования CO в сторону образования метанола, этанола и других кислородсодержащих соединений. Изменение активности и селективности металлических катализаторов отмечалось и при нанесении металлов на легко восстанавливающиеся оксиды — эффект SMSI [15]. Одно из возможных объяснений влияния окисленной фазы сводится к адсорбции CO на границе раздела фаз:

$$\begin{array}{c} \diagup O{=}C \diagdown \\ Mn{-}O{\cdots}Fe \end{array}$$

Такая «наклоненная» (tieted) молекула легче внедряется в растущую цепь.

Другое объяснение основано на двухцентровой модели: на металлической фазе протекает не только образование CH_4, но и рост цепи углерода. Обрыв цепи происходит на оксидной фа-

зе. При большом содержании оксидной фазы распределение по молекулярным массам сдвинуто в сторону низкомолекулярных углеводородов.

2.7. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Киперман С. Л.** Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М., Химия, 1979. 348 с.
2. **Голодец Г. И.** Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ. Киев, Наукова думка, 1978. 372 с.
3. **Boudart M., Djega-Mariadosson P. G.** Kinetics of heterogeneous catalytic reactions. Princeton, N.Y., Princeton Univ. Press, 1984. 213 p.
4. **Bond G. C.** Catalysis by metals. London, Academic Press, 1962. 519 p.
5. **Темкин М. И.** — ЖФХ, 1957, т. 31, № 1, с. 3.
6. **Bond G. C.** — Appl. Catalysis, 1984, v. 11, N 1, p. 171—172.
7. **Гринев В. Е., Мадден М., Халиф В. А. и др.** — Кинетика и катализ, 1983, т. 24, № 2, с. 429—485; № 3, с. 753—755.
8. **Матышак В. А., Халиф В. А., Кадушин А. А. и др.** — Там же, 1977, т. 18, № 3, с. 715—722.
9. **Adams C. R., Jennings T. J.** — J. Catalysis, 1963, v. 2, N 1, p. 63—70.
10. **Крылов О. В.** — В кн.: Проблемы кинетики и катализа. т. 18. Глубокое каталитическое окисление углеводородов/Под ред. О. В. Крылова и М. Д. Шибановой. М., Наука, 1981, с. 5—13.
11. **Сокольский Д. В., Сокольская А. М.** Металлы — катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата, Наука, 1970. 358 с.
12. **Sakellaropoulos G. V.** Adv. in Catalysis, N.Y. — London, Academic Press, 1981, v. 30, p. 218—333.
13. **Sachtler W. M. A.** — Proc. 8-th Intern. Congress on Catalysis, West Berlin, July 1984. Weinheim, Dechema, 1984, v. 1, p. 151—173.
14. **Bonzel H. P., Krebs H. J.** — Surface Sci., 1982, v. 117, N 3, p. 639—648.
15. **Tauster S. J., Fung S. C., Garter R. L.** — J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, N 1, p. 170—174.
16. **Скляров А. В., Крылов О. В., Келкс Дж.** — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 6, с. 1487—1494.
17. **Meriadeau P. e. a.** — J. Catalysis, 1982, v. 75, N 2, p. 243—250.
18. **Крылов О. В.** Катализ неметаллами, Л., Химия, 1967. 238 с.
19. **Mross W. D.** — Catalysis Rev., 1983, v. 25, N 4, p. 591—637.
20. **de Paola e. a.** — J. Chem. Phys., 1985, v. 82, N 5, p. 2484—2490.
21. **Kikazono Y. e. a.** — Faraday Disc., 1981, N 72, p. 136—143.
22. **Ponec V.** — Ibid., p. 194.
23. **Марголис Л. Я.** Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М., Химия, 1977, 322 с.
24. **Боболев А. В., Спиридонова А. Б.** — Нефтехимия, 1982, т. 22, № 4, с. 547—550.
25. **Sokolovskii V. D., Bulgakov N. N.** — React. Kinet. Catal. Lett., 1977, v. 6, N 1, p. 65—72.
26. **Trifiro F., Centola S., Pasquon I.** — J. Catalysis, 1968, v. 10, N 1, p. 88—98.
27. **Vorob'eva G. A. e. a.** — Ibid., 1981, v. 71, N 3, p. 405—408.
28. **Sachtler W. M. H.** — Faraday Disc., 1981, N 72, p. 7—33.
29. **Баландин А. А.** Современное состояние мульти-теории гетерогенного катализа. М., Наука, 1968, 200 с.
30. **Kemball C.** — Catalysis Rev., 1971, v. 5, N 1, p. 33—70.
31. **Brundle C. R., Behm J., Barker J. A.** — J. Vac. Sci. Technol., 1984, v. A2, N 2, p. 1038—1039.
32. **Крылов О. В., Киселев В. Ф.** Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М., Химия, 1981. 286 с.
33. **Ponec V.** Adv. in Catalysis, N.Y. — London, Academic Press, 1983, v. 32, p. 149—214.
34. **De Jongste H. C., Ponec V.** — Bull. Soc. chim. Belge, 1979, v. 88, N 3, p. 453—466.
35. **Dalmon J. A., Martin G. A.** — J. Catalysis, 1980, v. 66, N 1, p. 214—224.
36. **Bilouen P., Sachtler W. M. H.** Adv. in Catalysis, N.Y. — London, Academic Press, 1981, v. 30, p. 165—216.
37. **Andersen J. B., Shimoyama J.** — In: Proc. 5-th Intern. Congress on Catalysis, Miami-Beach, 1972. Amsterdam — London, North-Holl. Publ., 1973, v. 1, p. 697—715.
38. **Somorjai G. A.** Chemistry in two dimensions: surfaces Ithaca, Cornell Univ. Press, 1981. 575 p.
39. **Somorjai G. A.** — In: Proc. 8-th Intern. Congress on Catalysis, West Berlin, July 1984. Weinheim, Dechema, 1984, v. 1, p. 113—150.
40. **Семиноленов В. А. и др.** — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 5, с. 1247—1252.
41. **Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С.** — В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 16. Поверхностные соединения в гетерогенном катализе/Под ред. О. В. Крылова и М. Д. Шибановой, М., Наука, 1975, с. 260—290.
42. **Крылов О. В.** — Там же, с. 129.
43. **Захтлер В. М. Х. и др.** — Основы предвидения каталитического действия. — В кн.: Труды IV Международного конгресса по катализу, Москва, 1968. М., Наука, 1970, Т. 1, с. 355—365.
44. **Pomonis P. J., Vickerman J. C.** — Faraday Disc., 1981, N 72, p. 247—262.
45. **Izumi Y.** Adv. in Catalysis. N.Y. — London, Academic Press, 1983, v. 32, p. 215—221.
46. **Баландин А. А., Клабуновский Е. И.** — ДАН СССР, 1959, т. 129, № 2, с. 102—105.
47. **Arlman E. J., Cossee P.** — J. Catalysis, 1964, v. 3, p. 99—110.
48. **Миначев Х. М., Исаков Я. И.** Приготовление, активация и регенерация цеолитных катализаторов. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971, 84 с.
49. **Weisz P. B.** — In: Proc. 7-th Intern. Congress on Catalysis. Plenary lectures. Tokyo, 1980, p. 1—18.
50. **Haag W. O., Larg R. M., Weisz P. B.** — Faraday Disc., 1981, N 71, p. 317—330.
51. **Ионе К. Г.** — В кн.: Механизм катализа, ч. 2. Методы исследования каталитических реакций. Новосибирск, Наука, 1984, с. 196—208.
52. **Chen Y. W. e. a.** - Appl. Catalysis, 1983, v. 8, p. 303—314.
53. **Chang C. D., Miale J. N., Socha R. F.** — J. Catalysis, 1984, v. 90, N 1, p. 84—87.
54. **Оно И.** — В кн.: Механизм катализа, ч. 1. Природа каталитического действия. Новосибирск, Наука, 1984, с. 192—203.
55. **Ai M.** — J. Catalysis, 1981, v. 71, N 1, p. 88—98.
56. **Goncharova O. I. e. a.** — React. Kinet. Catal Lett., 1982, v. 20, N 1—2, p. 119—122.
57. **Kenichi Y. e. a.** — J. Catalysis, 1982, v. 77, N 2, p. 169—179; 1983, v. 83, N 2, p. 384—393.
58. **Староверова И. Н., Кутырев М. Ю., Хвгиспашвили Л. Г.** — Кинетика и катализ, 1986, т. 27, № 3, с. 487—493.
59. **Сергиенко В. С. и др.** — Ж. структ. хим., 1981, т. 22, № 6, с. 38—48.
60. **Кутырев М. Ю., Марголис Л. Я.** — В кн.: Проблемы кинетики и катализа./Под ред. О. В. Крылова, М., Наука, 1985, т. 19, с. 123.
61. **Корчак В. Н. и др.** — Кинетика и катализ, 1985, т. 25, № 5, с. 1235—1240.
62. **Тагиев Д. Б., Миначев Х. М.** — Усп. химии, 1981, т. 55, № 11, с. 1929—1959.
63. **Cullis C. F., Hucknall D. J.** — In: Catalysis/Ed. C. Kemball. London, Royal Soc. of Chem., 1982, v. 5, p. 273—302.
64. **Полотнюк О. Я., Горелик А. Г., Чайковский С. Р.** — Хим. пром., 1981, № 12, с. 18—22.
65. **Крылов О. В.** — Вестник АН СССР, 1983, № 1, с. 26—32.
66. **Grasselli R. K., Burrington J. D.** Adv. in Catalysis, N.Y. — London, Academic Press, 1981, v. 30, p. 133—163.
67. **Matsuura J., Schuit R., Hirakawa K.** — J. Catalysis, 1980, v. 60, N 1, p. 152—160.
68. **Matsuura J.** — In: Preprints of the 7-th Intern. Congress on Catalysis, 1980, p. B31-1—B31-10.
69. **Haber J., Grzibowska B.** — J. Catalysis, 1972, v. 25, N 2, p. 314—325.
70. **Sleight A. W.** — Science, 1980, v. 208, N 11, p. 895—898.
71. **Голодов В. А.** — В кн.: Труды ИОКЭ. Алма-Ата, Наука, 1981, т. 27, с. 52—68.

72. Лебедев С. В. — Ж. общ. хим., 1933, т. 3, № 7, с. 898—902.
73. П. Вейс — В кн.: Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. Пер. с англ./ /Под ред. А. А. Баландина. М., Мир, 1965, с. 10—67.
74. Милс Г. — В кн.: Катализ. Труды первого международного конгресса, Филадельфия, 1956. М., Издатинлит, 1960, с. 718—719.
75. Langmuir I. — J. Am. Chem. Soc., 1916, v. 38, N 16, p. 2221—2235.
76. Wagner C., Hauffe K. — Z. Elektrochem., 1938, Bd. 44, N 2, S. 172—178.
77. Брунс Б. П. — ЖФХ, 1947, т. 21, № 6, с. 1011—1018.
78. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. М.-Л., Госкомиздат, 1954. 348 с.
79. Берман А. Д., Крылов О. В. — В кн.: Теоретические вопросы кинетики каталитических реакций/ /Под ред. С. Л. Кипермана. Черноголовка, изд. 1984, с. 48—54.
80. Wagner C. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1970, Bd. 74, N 4, S. 401—410.
81. Forzatti P., Trifiro F., Villa P. L. — J. Catalysis, 1978, v. 55, N 1, p. 52—57.
82. Scoan J. L. — Ibid., 1980, v. 63, N 1, p. 18—26.
83. Bart J. C. J., Grordano N. — Ibid., v. 64, N 2, p. 356—370.
84. Prasada Rao T. S. R., Menon P. G. — Ibid., 1978, v 51, N 1, p. 52—57.
85. Cotter M., Riekert L., Weyland F. — In: Preparation of catalysts. Proc. 3-d Intern. Symposium on scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts. Louvain-la-Neuve, 1982, preprint E.2.1.
86. Srivastava R. D., Stiles A. B., Jones G. A. — J. Catalysis, 1982, v. 77, N 1, p. 192—199.
87. Vejux A., Courtine P. — J. Solid State Chem., 1978, v. 23, N 1, p. 93—110.
88. Kozlowski R., Pettifier R. F., Thomas J. M. — J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, N 9, p. 438—439.
89. Anderson A., Lundin S. T. — J. Catalysis, 1980, v. 65, N 1, p. 9—15.
90. Yabrov A. A., Ismailov E. G., Boreskov G. K. e. a. — React. Kinet. Catal. Lett., 1975, v. 3, N 3, p. 237—242.
91. Cole D. J., Cullis C. F., Hucknall D. J. — J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1976, v. 71, N 10, p. 2185—2194.
92. Bordes E., Courtine P. — J. Catalysis, 1979, v. 57, N 2, p. 236—252.
93. Иоффе И. И., Ежкова З. И., Любарский А. Г. — Кинетика и катализ, 1962, т. 3, № 1, с. 194—198.
94. Berry F. J., Brett M. E. — J. Catalysis, 1984, v. 88, N 1, p. 232—236.
95. Максимов Ю. В., Зурмухташвили М. Ш. и др. — Кинетика и катализ, 1984, т. 25, № 4, с. 948—954; 955—961; 1164—1168.
96. Штырков В. Н. и др. — В кн.: Труды 1-ой Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций. М., Изд. ИХФ АН СССР, 1974, предпринт 92.
97. Важиова Т. Г. и др. — Кинетика и катализ, 1985, т. 25, № 4, с. 932—940.
98. Третьяков И. И., Скляров А. В., Шуб Б. Р. — Там же, 1970, т. 11, № 2 с. 479—488.
99. Wang C. J., Eckerdt J. C. — J. Catalysis, 1983, v. 80, N 1, p. 172—187.
100. Головина О. А., Сахаров М. М., Хомеико Т. И. — В кн.: Гетерогенный катализ. Материалы Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций. Новосибирск. Изд. СО АН СССР, 1982, с. 114—118.
101. Розовский А. Я. — Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 1, с. 97 и 107.
102. Winslow P., Bell A. T. — J. Catalysis, 1984, v. 86, N 1, p. 95—107; Tai L. M. e. a. — Ibid., v. 87, N 1, p. 36—54.
103. Крылов О. В. — Изв. хим. БАН, 1984, т. 17, № 1, с. 71—84.
104. Bianchi D. e. a. — J. Catalysis, 1983, v. 82, N 2, p. 442—456.
105. Bonzel H. P., Krebs H. J. — Surface Sci., 1982, v. 117, N 1—2, p. 639—658.
106. Blanchard F. e. a. — J. Mol. Catalysis, 1982, v. 17, N 1, p. 171—188.
107. Максимов Ю. В. и др. — В ки.: Химический синтез на основе одноуглеродных молекул. Тезисы докладов всесоюзиого совещаиия. М., Наука, 1984, с. 19—20.

SELECTIVITY AND MOLECULAR STRUCTURE OF HETEROGENEOUS CATALYSTS

O. V. Krylov

Summary

Molecular reasons for the selectivity of geterogeneous catalysts are discussed. An attempt was made to differentiate the influence of various factors: a) bonding energy of the reactants to the catalyst, b) ligand effect or electronic influence of the active centre enviroment, c) ensemble effect or the number of atoms in the active centre, d) stereochemistry of the active centre environment, e) multiphasity of the catalytic system, f) non-equilibrium processes in catalysis.

Attention is concentrated on the role of the presence of several components and particularly of multiphasity in the selectivity of partial oxidation catalysts. The highest selectivity can be reached on multiphase catalysts by an appropriate choice of catalysts which accelerate separate steps of a complex catalytic process and by constructing a system ensuring maximal utilization of each active phase. The activity of a mixture of phases is usally non-additive due to various non-equilibrium processes, for example due to migration of the intermediates from one phase to another resulting in a shift of equilibrium. Multiphasity and non-equilibrium effects are apparently essential for Fischer-Tropsch synthesis and some other reactions.

Sterical effects are of importance in the catalysis of transformation of complex organic molecules. Sterical restrictions secure high selectivity of zeolite catalysts and in some cases of heteropoly acids and their salts. Ligand effects are less essential in high-temperature heterogeneous catalysis than ensemble effects (i. e. the number of atoms in the active centre) for structure sensitive or difficult-to-proceed reactions.

УДК 541.128

3. ПОСТРОЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ СЛОЖНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ ЭВМ

Г. М. Островский, А. Г. Зыскин, Ю. С. Снаговский

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва

Два последних десятилетия характеризуются все более широким использованием математических методов и ЭВМ в различных разделах химии и химической технологии. Одной из важнейших областей химии, в которой широко применяются ЭВМ, является химическая кинетика, и в частности кинетика гетерогенных каталитических реакций (ГКР). Это связано с усложнением объектов исследования, переходом к изучению все более сложных многостадийных реакций, с использованием новых теоретических и экспериментальных методов исследования. Основная цель применения ЭВМ в химической кинетике — получение надежных кинетических моделей химических реакций.

Кинетическая модель [1, 2] — это совокупность уравнений, описывающих все скорости последовательности химических и физических стадий, через которые исходные и промежуточные вещества превращаются в конечные. Следует учитывать также скорости стадий, влияющих на состояние катализатора.

Кинетическая модель, полученная на основе анализа механизма процесса и фундаментальных знаний о скоростях химических превращений, служит основой при расчете химических реакторов, определении границ протекания реакций в кинетической области, нахождении критических условий, областей устойчивости, при оптимизации промышленных процессов [3, с. 14].

Задачи, возникающие в химической кинетике и требующие использования ЭВМ, делятся на стационарные и динамические. В первых изучаются установившиеся, неизменные во времени процессы, во вторых, — изменения химической системы во времени. Математическое описание процессов при этом существенно зависит от типа реактора.

В стационарных и динамических условиях можно решать прямые и обратные кинетические задачи. К первым относится, например, исследование кинетических закономерностей при известной кинетической модели, к обратным — нахождение по экспериментальным данным параметров, входящих в кинетические уравнения, выбор наилучшей кинетической модели, т. е. их дискриминация.

Рассмотрим основные задачи химической кинетики, в решении которых используется ЭВМ, и их отражение в настоящей статье.

При исследовании стационарных режимов сложных ГКР требуется вывести кинетические уравнения, т. е. выражения для скоростей реакций как функций парциальных давлений, температуры, кинетических параметров. В явном виде кинетические уравнения удается получить лишь для линейных механизмов реакций, т. е. таких, в каждой элементарной реакции которых участвует одна частица промежуточного соединения. Для нелинейных механизмов можно разработать в общем случае только численный алгоритм нахождения скоростей. Далее необходимо составить и отладить программы расчета скоростей и их производных по кинетическим параметрам. Производные нужны для поиска кинетических констант, в задачах статистического анализа и планирования кинетического эксперимента. Составление и отладка указанных программ «вручную» представляет собой трудоемкую работу, требующую длительного времени. Достаточно сказать, что для механизма из шести-десяти стадий эта работа занимает от нескольких недель до нескольких месяцев. Задачи составления аналогичных программ возникают и при исследовании химической динамики. Кроме того, при использовании ЭВМ всегда желательно провести расчеты оптимальным образом, т. е. создать вычислительный алгоритм и соответствующие программы для решения задач с минимальными затратами машинного времени.

Рядом авторов были предложены способы получения на ЭВМ кинетических уравнений для линейных механизмов и программ расчета правых частей систем дифференциальных уравнений химической кинетики. Обзор этих работ приведен в данной статье. Полностью решить задачу передачи ЭВМ функций составления программ расчета скоростей и их производных без всяких ограничений на механизм реакции удалось авторам настоящей статьи. С этой целью была проведена формализация теории сложных стационарных реакций, разработан математический аппарат и созданы программы Системы Автоматизации Кинетических Расчетов (САКР). Краткому изложению основных задач, возникающих в химической кинетике, и способу автоматизации программирования посвящены первые четыре раздела статьи. В разд. 3.4.2 приведен пример использования САКР для исследования кинетики промышленно важной реакции — синтеза метанола.

В последнее время ЭВМ вторглись еще в одну — чисто химическую сферу. Их используют при нахождении механизмов реакций. Обычно химику-исследователю известны исходные вещества и продукты сложной ГКР, а также ограниченный набор сведений о промежуточных веществах и элементарных реакциях процесса. ЭВМ может сформировать все механизмы, приводящие к данным итоговым уравнениям с сохранением элементных балансов, и сформулировать так называемый максимальный механизм процесса. Далее на очереди — сокращение числа стадий. Разные авторы используют различные способы для оценки вклада от-

дельных стадий в сложную реакцию, и соответственно этому имеются различные методики формирования «простейших» механизмов. Работы в этом направлении интенсивно развиваются, и пока рано делать категоричные выводы о преимуществах того или иного подхода. Обзор этих работ приведен в разд. 3.5.

Важными сферами использования вычислительной математики и ЭВМ являются также задачи статистического анализа и планирования кинетического эксперимента. Однако поскольку эти задачи применительно к химии не отличаются от решаемых в других областях знания и так как имеется достаточно много литературы по этим вопросам (например, [4, 5]), то в данной статье они не рассматриваются. Здесь также не затрагиваются чисто математические проблемы, возникающие при решении химических задач, такие, как методы оптимизации функции многих переменных, проблема многоэкстремальности, методы решения «жестких» систем дифференциальных уравнений химической кинетики, решение краевых задач и др. Заинтересованный читатель найдет изложение этих вопросов в специальной математической литературе.

Прогресс в области применения ЭВМ в химической кинетике, как и во всяком пограничном разделе науки, связан с прогрессом всех составляющих его научных компонентов. Он связан в значительной мере с дальнейшим развитием ЭВМ, повышением их быстродействия, увеличением их технических возможностей. Это даст возможность создавать исследовательские системы, в которых ЭВМ будут сопряжены с экспериментальными установками; даст возможность химику-исследователю самому работать в диалоговом режиме с ЭВМ.

СОДЕРЖАНИЕ

3.1. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

3.1.1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Изучение кинетики гетерогенных каталитических реакций часто проводится в стационарных условиях в безградиентных реакторах при отсутствии влияния диффузионных явлений на эксперимент [6, с. 27]. Основными методами изучения кинетических закономерностей являются метод анализа скоростей реакции и метод анализа концентраций ключевых веществ.

В первом методе условия эксперимента задаются парциальными давлениями участников реакции (исходных веществ и продуктов) и температурой. Наблюдаемыми величинами являются скорости образования (или расходования) участников реакции. Во втором методе условия задаются потоками участников реакции (исходных веществ и продуктов) на входе в реактор, общим давлением и температурой. Наблюдаемыми являются концентрации ключевых веществ.

Для каждого из методов имеются математические модели (детально это рассмотрено ниже), представляющие собой системы линейных или нелинейных уравнений. Если эти системы разрешимы относительно концентраций промежуточных соединений (для метода анализа скоростей реакции) или относительно концентраций ключевых веществ, то можно получить явные выражения для скоростей реакции или концентраций ключевых веществ как функций условий проведения эксперимента и кинетических параметров.

В дальнейшем будем называть величины скоростей реакции и концентраций ключевых веществ, полученные из указанных моделей, наблюдаемыми функциями.

Под кинетическими параметрами понимаются все величины, входящие в указанные математические модели, кроме величин, задающих условия проведения эксперимента, и кроме концентраций (или парциальных давлений). Таким образом, в число кинетических параметров входят предэкспоненциальные факторы констант скоростей элементарных реакций и их энергии активации (или константы скоростей, если исследования ведутся в изотермических условиях); тепловые эффекты стадий; параметры, характеризующие неоднородность поверхности катализатора, и др.

Построение математических моделей и вывод (если это возможно) выражений для наблюдаемых функций осуществляется на основе теории сложных стационарных реакций, развитой Дз. Хориути [7] и М. И. Темкиным [8—11]. Эта теория позволяет построить четкий алгоритм вычисления скоростей сложной многостадийной реакции (а также концентраций ключевых веществ). Она является основой для развитого в данной работе способа алгоритмизации кинетических расчетов при исследова-

нии стационарных режимов гетерогенных каталитических реакций (ГКР).

Под исследованием стационарных режимов ГКР в дальнейшем понимается выбор механизма реакции, наилучшим образом согласующегося с имеющимися экспериментальными данными, полученными при изучении кинетики реакции, и нахождение соответствующих кинетических параметров. Основные этапы исследования рассмотрим на примере метода анализа скоростей реакции.

1-й этап. Формулировка гипотезы о механизме реакции. Под этим понимается задание последовательности стадий, из которых слагается данный механизм, а также задание типа поверхности катализатора и типа адсорбции промежуточных веществ на поверхности катализатора (одноцентровой или многоцентровой). Последние два предположения позволяют получить выражения для скоростей отдельных элементарных реакций.

2-й этап. Вывод для данного механизма на основе теории стационарных реакций кинетических уравнений, т. е. выражений для скоростей реакций по маршрутам или скоростей по ключевым веществам. В стационарных условиях выполняются следующие соотношения [6, с. 31]:

$$\vec{r}(\vec{x}, \vec{\theta}, \vec{z}) = B_1^T \vec{u}(\vec{x}, \vec{\theta}, \vec{z}), \quad (1)$$

$$B_2^T \vec{u}(\vec{x}, \vec{\theta}, \vec{z}) = 0, \quad (2)$$

где $\vec{r}$ — вектор скоростей образования участников реакции; $\vec{u}$ — вектор скоростей стадий; $\vec{x}$ — вектор условий эксперимента; $\vec{\theta}$ — вектор кинетических параметров; $\vec{z}$ — вектор относительных концентраций промежуточных соединений (покрытий); B_1 — подматрица стехиометрической матрицы, относящаяся к участникам реакции; B_2 — подматрица стехиометрической матрицы, относящаяся к промежуточным веществам.

Для иллюстрации формул (1), (2) рассмотрим двухстадийную реакцию

$$A + Z_0 \rightleftarrows Z_{(1)}; \qquad B + Z_{(1)} \rightleftarrows Z_0 + C,$$

где Z_0 — свободное место на поверхности катализатора; $Z_{(1)}$ — промежуточное соединение.

Если расположить участников реакции в последовательности A, B, C, то вектор $\vec{r}$, матрицы B_1 и B_2 будут равны:

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} r_A \\ r_B \\ r_C \end{pmatrix}, \qquad B_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}, \qquad B_2 = \begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}.$$

В этом случае система (1) запишется в виде: $r_A = -u_1$, $r_B = -u_2$, $r_C = u_2$, а система (2) в виде: $-u_1 + u_2 = 0$, $u_1 - u_2 = 0$.

Как показано в [6, с. 35], из (1), (2) следует, что

$$\vec{r}_к(\vec{x}, \vec{\theta}) = A\vec{u}_м(\vec{x}, \vec{\theta}), \quad (3)$$

где $\vec{r}_к$ — вектор скоростей по ключевым веществам или по маршрутам; $\vec{u}_м$ — вектор скоростей медленных стадий, размерность которого равна числу стадий минус число независимых промежуточных веществ; A — некоторая матрица.

3-й этап. Нахождение кинетических параметров и оценка близости опытных и расчетных значений скоростей. Осуществляется на основе минимизации по параметрам $\vec{\theta}$ некоторой функции — критерия оптимизации. Функция может, например, иметь следующий вид:

$$S = \sum_{n=1}^{N} \sum_{p=1}^{N_1} W_{np} [\omega_i \tilde{r}_{np} - r_p(\vec{x}_n, \vec{\theta})]^2, \quad (4)$$

где W_{np} — весовые множители; ω_i — коэффициенты корректировки активности катализатора, также подлежащие определению; $\tilde{r}_{np}$ — опытное значение p-й скорости в n-ом эксперименте; r_p — расчетное значение p-й скорости; $\vec{x}_n$ — вектор условий проведения n-го эксперимента; N — число экспериментов; N_1 — число скоростей.

После минимизации функции S производится анализ полученных результатов, включающий в себя сопоставление опытных и расчетных кинетических закономерностей, таких как порядки реакции, селективность, торможение продуктами и др., а также статистический анализ полученных оценок кинетических параметров.

Сопоставляются между собой также результаты, полученные при расчете по разным гипотезам. После проведения расчетов по всем гипотезам либо делается заключение о наиболее вероятном механизме реакции, если только одна гипотеза дает наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических данных, либо выдаются рекомендации на проведение дальнейших экспериментов, если несколько гипотез одинаково хорошо согласуются с опытными данными.

Этап 1 выполняется квалифицированными химиками и здесь не рассматривается. Для проведения этапов 2 и 3 необходимо проделать большую подготовительную работу, которая заключается: а) в получении уравнений стационарности (2) и выводе кинетических уравнений (3), для чего требуется решить систему (2) относительно $\vec{z}$; б) в получении формул аналитических производных S и $\vec{r}_к$ по параметрам $\vec{\theta}$ для применения эффективных программ минимизации при расчетах на ЭВМ; в) в программировании полученных выражений.

Эту работу необходимо проделать для каждого варианта механизма. Ручной вывод и программирование кинетических уравнений и их производных трудоемки и не позволяют осуществить в ограниченный срок анализ достаточно представительного набора механизмов, а также приводят к возникновению ошибок. Трудности усугубляются тем, что, если система (2) является нелинейной по переменным $\vec{z}$, то обычно не удается получить яв-

ные выражения для скоростей реакции. Возникает задача — передать самой ЭВМ функции составления программ расчета скоростей реакций и их первых производных для произвольных ГКР, задавая минимальную информацию, определяющую механизм. Указанные программы необходимы также для статистического анализа и планирования кинетического эксперимента.

Задача получения кинетических уравнений на ЭВМ для линейных механизмов решалась в [12], а с использованием аппарата теории графов — в [13]. В [14] предложен способ построения линейного механизма реакции (детально это рассмотрено в разд. 3.5) и получения для него на ЭВМ кинетических уравнений.

Метод автоматизации программирования для произвольных ГКР был предложен в [15, 16]. Этот подход был основан на использовании матричных соотношений (2) и (3). Требовалось выводить и программировать только выражения для скоростей стадий и их производных, что существенно упрощало задачу. Вместе с тем программы, составленные по этому способу, требовали проведения значительного числа матричных операций, что существенно увеличивало время счета на ЭВМ. Более общий подход предложен в [17, 18]. Развитие этого подхода рассмотрено ниже.

3.1.2. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ С УЧЕТОМ БЫСТРЫХ СТАДИЙ

Чтобы получить выражения для концентраций $\vec{z}$ как функций условий проведения эксперимента $\vec{x}$ и кинетических параметров θ, необходимо решить систему линейно независимых уравнений из (2) совместно с уравнениями баланса для каждого типа центров:

$$\sum_{i=0}^{N_p} z_i = 1, \qquad (5)$$

где N_p — число промежуточных веществ (включая свободные места поверхности) на центрах p-го типа.

Для упрощения анализа в химической кинетике часто вводят допущения о быстроте отдельных стадий механизма. Быстрые — это такие стадии, частоты элементарных реакций [19] которых много больше частот элементарных реакций прочих медленных стадий [6, с. 44]. При этом удается существенно упростить вывод кинетических уравнений и уменьшить число подбираемых кинетических параметров.

Быстрые стадии могут быть обратимыми и необратимыми. Будем считать, что для каждой быстрой необратимой стадии существует одно промежуточное вещество, которое расходуется в ней и не расходуется в других стадиях.

Назовем канонической системой стационарности систему, полученную по следующему алгоритму. Выбираются линейно независимые уравнения из (2). Путем невырожденного линейного преобразования они приводятся к виду, при котором скорость каждой быстрой стадии входит лишь в одно уравнение и в каждом уравнении не более одной скорости такой стадии. После этого уравнения с быстрыми необратимыми стадиями отбрасываются. Концентрации промежуточных веществ, в них расходуемых, полагаются равными нулю и исключаются из уравнений баланса типа (5). Уравнения с быстрыми обратимыми (квазиравновесными) стадиями заменяются на условия квазиравновесия:

$$u_n = u_{+n} - u_{-n} = 0, \qquad (6)$$

где u_{+n}, u_{-n}, u_n — соответственно скорости n-й квазиравновесной стадии в прямом, обратном направлениях и полная скорость.

Оставшиеся уравнения записывают без изменений и к ним добавляют условия баланса.

Можно доказать, что все канонические системы уравнений эквивалентны [20].

Один из способов получения канонической системы заключается в следующем. Матрицу B_2^T из (2) после отбрасывания линейно зависимых строк обозначим через A_1. Квадратную матрицу D, порядок которой равен рангу B_2, выбираем так, чтобы в нее входили все столбцы B_2^T, относящиеся к быстрым стадиям, и некоторые из столбцов B_2^T, относящиеся к медленным стадиям. Тогда в системе уравнений

$$A_2\vec{u} = D^{-1}A_1\vec{u} = 0 \qquad A_2 = D^{-1}A_1) \qquad (7)$$

скорость каждой быстрой стадии входит только в одно уравнение, и из системы можно по описанному выше методу получить каноническую систему уравнений.

Если обозначить константы скоростей быстрых стадий как $k_i = k_i^0/\varepsilon$ (где ε — малый параметр), то решение исходной системы уравнений при $\varepsilon \longrightarrow 0$ будет стремиться к решению канонической системы уравнений [20].

После получения канонической системы уравнений можно попытаться привести ее к виду:

$$z_i = \varphi_i(\vec{z_i'}) \qquad i = 1, \ldots, J, \qquad (8)$$

где $\vec{z_i'}$ не содержит z_i; J — число определяемых покрытий [в число z_i в (8) не входят покрытия, расходуемые в быстрых необратимых стадиях].

Если выполняются предположения модели «простой» адсорбции [21], то формулы для скоростей стадий имеют [22] вид:

$$u_n = k_{+n} \prod_{\beta<0} P_{A_i}^{|\beta_{n,A_i}|} z_j^{|\beta_{n,j}|} - k_{-n} \prod_{\beta>0} P_{A_i}^{\beta_{n,A_i}} z_j^{\beta_{n,j}}, \qquad (9)$$

где k_{+n} и k_{-n} — константы скоростей прямой и обратной элементарных реакций; P_{A_i} — парциальное давление вещества A_i; z_j — j-е покрытие; β_{n, A_i} и $\beta_{n, j}$ — стехиометрические коэффициенты соответственно вещества A_i и j-го промежуточного вещества в n-й стадии.

В этом случае можно провести на ЭВМ анализ канонической системы уравнений для определения возможности приведения ее к виду (8), и, если это возможно, такое преобразование проводится в специальной подпрограмме. Система (8) полезна для уменьшения размерности решаемой системы уравнений. Детально это будет рассмотрено ниже.

Для иллюстрации изложенного алгоритма рассмотрим следующий модельный механизм:

$$\begin{array}{ll} 1)\ A_1 + Z_0 \overset{б}{\rightleftarrows} Z_{(1)} & 4)\ A_5 + 2Z_0 \overset{б}{\rightleftarrows} Z_{(3)} + A_4 \\ 2)\ A_2 + Z_{(1)} \longrightarrow Z_{(2)} & 5)\ A_6 + Z_{(3)} \rightleftarrows Z_{(4)} + A_7 \\ 3)\ A_3 + Z_{(2)} \overset{б}{\longrightarrow} Z_0 + A_4 & 6)\ A_8 + Z_{(4)} \rightleftarrows Z_0 + A_9, \end{array} \qquad (10)$$

где Z_0 — символ свободного места; $Z_{(i)}$ — символы поверхностных соединений; z_i — отвечающие им покрытия; z_0 — доля свободной поверхности; б — символ быстрой стадии.

Выписываем уравнения стационарности по z_2, z_0, z_1, z_3:

$$\begin{array}{ll} u_2 - u_3 = 0 & u_1 - u_2 = 0 \\ u_3 - u_1 - 2u_4 + u_6 = 0 & u_4 - u_5 = 0. \end{array} \qquad (11)$$

В этой системе скорости быстрых стадий входят в каждое из уравнений, и неясно, как производить упрощения. Применим рассмотренный метод, располагая скорости стадий в порядке u_3, u_1, u_4, u_5, u_2, u_6. Матрица

$$A_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & -2 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

В качестве D используем первые четыре столбца матрицы A_1. Тогда имеем:

$$A_2 = D^{-1}A_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Окончательно в соответствии с (7) получим следующую каноническую систему уравнений:

$$\begin{array}{ll} u_1 = 0 & u_5 - u_6 = 0 \\ u_4 = 0 & z_0 + z_1 + z_3 + z_4 = 1. \end{array} \qquad (12)$$

3.1.3. МЕТОД АНАЛИЗА КОНЦЕНТРАЦИЙ КЛЮЧЕВЫХ ВЕЩЕСТВ

При проведении экспериментов на проточно-циркуляционной установке экспериментатор обычно задает входные потоки участников реакции, непосредственно наблюдаемыми величинами являются концентрации ключевых веществ. Метод анализа концентраций ключевых веществ разработан в [6, с. 204]. Уравнения стационарности для участников реакции записываются в виде

$$-\vec{V_1}^\circ + V\vec{c_1} = S_K G_1^T \vec{r}, \qquad (13)$$

$$-\vec{V_2}^\circ + V\vec{c_2} = S_K G_2^T \vec{r}, \qquad (14)$$

где $\vec{V_1}^\circ$ и $\vec{V_2}^\circ$ — входные потоки для ключевых и зависимых участников реакции; V — объемная скорость на выходе из реактора; $\vec{c_1}$ и $\vec{c_2}$ — концентрации ключевых и зависимых участников реакции, выраженные в мольных долях; S_K — площадь поверхности катализатора; G_1 и G_2 — подматрицы стехиометрической матрицы итоговых уравнений маршрутов; r — вектор скоростей по маршрутам.

При этом G_1 и G_2 относятся к стехиометрическому базису маршрутов [8], в них удалены нулевые строки и из $\vec{r}$ удалены скорости по пустым маршрутам. Вводим векторы $\vec{1}_1$ и $\vec{1}_2$, состоящие из всех единиц.

Для скоростей по непустым маршрутам стехиометрического базиса выполняется [6, с. 32] соотношение

$$\vec{r} = \tilde{A}\vec{u}_м, \qquad (15)$$

где $\tilde{A}$ — постоянная матрица; $\vec{u}_м$ — скорости медленных стадий.

Из (13), (14) можно получить:

$$V = \frac{\sum V_i^\circ - \left[\vec{1}_1^T + \vec{1}_2^T G_2^T \left(G_1^T\right)^{-1}\right] \vec{V_1}^\circ}{1 - \left[\vec{1}_1^T + \vec{1}_2^T G_2^T \left(G_1^T\right)^{-1}\right] \vec{c_1}}, \qquad (16)$$

$$\vec{c_2} = G_2^T \left(G_1^T\right)^{-1} \vec{c_1} + \left[\vec{V_2}^\circ - G_2^T \left(G_1^T\right)^{-1} \vec{V_1}^\circ\right] \times$$
$$\times \frac{1 - \left[\vec{1}_1^T + \vec{1}_2^T G_2^T \left(G_1^T\right)^{-1}\right] \vec{c_1}}{\sum V_i^\circ - \left[\vec{1}_1^T + \vec{1}_2^T G_2^T \left(G_1^T\right)^{-1}\right] \vec{V_1}^\circ}. \qquad (17)$$

Если подставить выражения для $\vec{c_2}$ из (17) в (15) и затем (15), (16) подставить в (13), то можно получить систему уравнений стационарности для концентраций ключевых веществ $\vec{c_1}$:

$$-\vec{V_1}^\circ + V\vec{c_1} = S_K G_1^T \tilde{A} \vec{u}_м. \qquad (18)$$

Из концентраций участников реакции в (18) входят только величины $\vec{c_1}$. После подстановки (17) в каноническую систему уравнений стационарности эта система совместно с уравнениями

(18) может быть использована для нахождения концентраций $\vec{c}_1$ и $\vec{z}$. Эту полную систему запишем в общем виде

$$\vec{F}(\vec{V}^\circ, T, P, \vec{c}_1, \vec{z}) = 0. \qquad (19)$$

Давление P используется для перехода от мольных долей к парциальным давлениям $P_i = Pc_i$, если скорости стадий выражаются через парциальные давления.

Значения кинетических параметров $\vec{\theta}$ находят минимизацией функции S, которая обычно имеет следующий вид:

$$S = \sum_{n=1}^{N} \sum_{p=1}^{N_1} W_{np} (\tilde{c}_{np} - c_{np})^2, \qquad (20)$$

где $\tilde{c}_{np}$ и c_{np} — соответственное опытное и расчетное значение концентрации p-го ключевого вещества в n-ом эксперименте.

Задачи, возникающие при расчетах по методу анализа концентраций ключевых веществ, аналогичны рассмотренным в разд. 3.1.1, только на этапе 2 требуется получать не кинетические уравнения, а выводить систему уравнений (19). Существенное отличие от метода анализа скоростей реакции заключается в том, что получить $\vec{c}_1$ в явном виде как функции условий эксперимента, как правило, не удается.

Наблюдаемые функции и функцию S из (4) или (20) будем называть далее целевыми функциями. Вычислительный алгоритм, используемый для реализации рассмотренных методов, приведен в разд. 3.3.

3.2. АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА, ОПИСЫВАЕМЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМИ УРАВНЕНИЯМИ

При исследовании динамических свойств ГКР в безградиентных реакторах, стационарных и динамических режимов ГКР в реакционных системах другого типа, при расчете диффузионного торможения на зерне катализатора возникают проблемы, аналогичные обсужденным в разд. 3.1. Рассмотрим их решение для трех важных задач.

3.2.1. РАСЧЕТ ДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ БЕЗГРАДИЕНТНЫХ РЕАКТОРОВ

Решаем задачу Коши для системы дифференциальных уравнений химической кинетики

$$d\vec{y}/dt = \vec{f}(\vec{y}, \vec{k}, \vec{\varkappa}_2), \qquad (21)$$

$$\vec{y}\Big|_{t=0} = \vec{y}_0(\vec{k}, \vec{\varkappa}_1), \qquad (22)$$

где $\vec{y}$ — вектор всех концентраций; $\vec{k}$ — вектор кинетических параметров; $\vec{\varkappa}_1$ и $\vec{\varkappa}_2$ — векторы соответственно начальных и конечных условий проведения эксперимента.

Такая задача может возникнуть в случае моделирования реакции при известном $\vec{k}$ при изучении релаксационных процессов [23]. Кинетические системы (21) часто относятся к классу «жестких» систем дифференциальных уравнений. В химической кинетике это системы, отвечающие механизмам со значительно отличающимися друг от друга константами скоростей элементарных реакций. Применение эффективных методов их решения, предложенных, например, в [24], требует знания матрицы Якоби: $\{\partial\vec{f}/\partial\vec{y}\}$.

При использовании принципа квазистационарности по некоторым веществам соответствующие дифференциальные уравнения заменяются в общем случае нелинейными уравнениями

$$f_{i_1} = 0, \ldots, f_{i_k} = 0. \qquad (23)$$

Из (23) находят часть концентраций, их значения подставляют в оставшиеся уравнения системы (21) и решают полученную систему дифференциальных уравнений.

В качестве начального часто принимают некоторый стационарный режим при условиях $\vec{\varkappa}_1$. В этом случае для нахождения начальных значений $\vec{y}$ нужно решить систему уравнений

$$\vec{f}(\vec{y}, \vec{k}, \vec{\varkappa}_1) = 0.$$

Известен ряд вычислительных комплексов, предназначенных для решения кинетических систем дифференциальных уравнений. В [25] реализован алгоритм решения «жестких» систем дифференциальных уравнений химической кинетики в случае выполнения закона действующих масс (ЗДМ) для скоростей элементарных реакций. При этом правые части систем составляются самой ЭВМ по механизму реакции. В [26] рассмотрены так называемый метод медленных комбинаций решения «жестких» систем и программа, в которой реализуется расчет правых частей и их производных для кинетики ЗДМ по заданной схеме механизма. В [27] описана программа, позволяющая получать правые части и их матрицу Якоби для кинетической системы с ЗДМ в закрытом реакторе идеального смешения. Работа этой программы осуществляется в диалоговом режиме.

Рассмотренный в разд. 3.3 метод алгоритмизации свободен от ограничений, связанных со спецификой ЗДМ.

3.2.2. РАСЧЕТ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ РЕАКТОРОВ ИДЕАЛЬНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

Уравнение реактора идеального вытеснения при постоянной скорости реакционного потока в изотермическом случае имеет вид [28, с. 34]

$$d\vec{c}/d\tau = \vec{R}(\vec{c}, \vec{k}), \qquad (24)$$

где τ — время контакта; $\vec{R}$ — вектор скоростей реакции по ключевым веществам; $\vec{c}$ — вектор концентраций ключевых веществ.

В случае ГКР $\vec{R}$, вообще говоря, неявные функции c.

При нахождении кинетических параметров задают некоторый критерий минимизации, имеющий обычно аддитивный по числу экспериментов характер. Вклад, вносимый каждым экспериментом в критерий минимизации, обозначим

$$\Phi^* (\vec{k}) = \Phi (\vec{c} (\tau_к)), \tag{25}$$

где $\tau_к$ — конечное время контакта.

Для минимизации функции (25) требуется вычисление производных $\partial\Phi^*/\partial\vec{k}$. Для их расчета целесообразно использовать сопряженную систему дифференциальных уравнений [29, с. 188]:

$$\frac{d\psi_j}{dt} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial R_i}{\partial c_j} \psi_i \quad j = 1, \ldots, n, \tag{26}$$

(где n — число ключевых веществ) с начальными условиями

$$\psi_j (\tau_к) = \partial\Phi/\partial c_j (\tau_к). \tag{27}$$

Сначала решаем (24) от $\tau=0$ до $\tau=\tau_к$. Затем решаем (26) от $\tau=\tau_к$ до $\tau=0$, используя вычисленный на первом этапе $\vec{c}(t)$. Возможно и совместное решение обеих систем (24) и (26) «назад», чтобы не запоминать $\vec{c}(t)$. Производные равны

$$\frac{\partial\Phi^*}{\partial k_i} = \int_0^{\tau_к} \left(\sum_j \psi_j \frac{\partial R_j}{\partial k_i} \right) dt. \tag{28}$$

Решение сопряженной системы и интегрирование по (28) требуют многократного вычисления $\partial\vec{R}/\partial\vec{k}$ и $\partial\vec{R}/\partial\vec{c}$.

3.2.3. РАСЧЕТ ВНУТРЕННЕЙ ДИФФУЗИИ

Стационарная диффузия в глубь зерна катализатора описывается следующим дифференциальным уравнением [28, с. 39] (для одного компонента в изотермическом случае):

$$D\Delta c = W (c), \tag{29}$$

где D — эффективный коэффициент диффузии; $W(c)$ — скорость образования вещества при реакции.

Краевые условия для сферического зерна при отсутствии внешнедиффузионных явлений записываются в виде

$$\left.\frac{\partial c}{dr}\right|_{r=0} = 0 \qquad c\,\big|_{r=R} = c_П, \tag{30}$$

где R — радиус зерна; $c_П$ — концентрация на поверхности зерна.

Ввиду наличия системы стационарности по промежуточным соединениям $W(c)$ в общем случае является неявной функцией c.

Одним из способов решения задачи (29), (30) является метод квазилинеаризации правой части с последующим использованием метода прогонки [29, с. 310] для решения краевой задачи. Скорость записывают в виде

$$W (u^j) = W (u^{j-1}) + W' (u^{j-1}) (u^j - u^{j-1}),$$

где u^{j-1} и u^j — соответственно предыдущее и последующее приближения для $c(r)$.

Тогда (29) принимает вид

$$\frac{d^2u^j}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{du^j}{dr} + b (u^{j-1}) u^j = f (u^{j-1}), \tag{31}$$

где

$$b (u^{j-1}) = -W' (u^{j-1})/D; \qquad f (u^{j-1}) = [W (u^{j-1}) - W' (u^{j-1}) u^{j-1}]/D.$$

Для решения (31) применяется метод прогонки.

Как следует из изложенного, необходимым элементом численного решения задач, рассмотренных в данном разделе, является многократное вычисление производных кинетических величин по концентрациям или константам скоростей элементарных реакций при наличии нелинейных систем уравнений, связывающих константы и концентрации. Рассмотренный в следующем разделе метод алгоритмизации позволяет единообразно подойти к решению возникающих задач.

3.3. МЕТОД АЛГОРИТМИЗАЦИИ РАСЧЕТОВ И АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОГРАММИРОВАНИЯ

Для определенности речь будет идти о расчете целевых функций в методе анализа скоростей реакций в стационарных условиях. Разработанный метод основан на идее применения «основного» и «сопряженного» вычислительных процессов (ОП и СП), разработанной ранее Г. М. Островским и Ю. М. Волиным для целей расчета и оптимизации сложных химико-технологических схем [30, с. 108]. Он состоит в представлении всех операций по расчету целевых функций в виде вычислительного графа, вершины которого отвечают арифметическим и алгебраическим операциям, а ребра — потокам переменных, в них участвующим.

Каждая вершина (блок) графа характеризуется функциональным уравнением

$$y_к = f_к (\vec{x}_к, \vec{a}_к) \quad к = 1, \ldots, M, \tag{32}$$

где $y_к$ — выходные переменные $к$-го блока; $\vec{x}_к$ — вектор входных переменных; $\vec{a}_к$ — вектор входных постоянных; M — количество блоков графа.

В созданной Системе Автоматизации Кинетических Расчетов (САКР) используются следующие типы блоков:

$$n0\quad 1)\ y=\sum_{i=1}^{n} a_i x_i,\qquad 2)\ y=ax_1x_2,\qquad 3)\ y=ax_1/x_2,$$

$$4)\ y=\exp x,\qquad 5)\ y=\ln x,\qquad 6)\ y=\sqrt{x},$$

$$7)\ y=\sqrt[3]{x},\qquad 8)\ y=ax+b,$$

$$n0\quad 9)\ y=\sum_{i=1}^{n} a_{n+i}\,(x_i-a_i)^2,\qquad 10)\ y=ax^2,\qquad 11)\ y=\operatorname{arctg} x,$$

$$12)\ y=x,\qquad 14)\ y=x/a,\qquad 15)\ y=a/x,\qquad 16)\ y=x_1^{x_2},$$

$$17)\ y=x^a,\qquad 18)\ y=a^x,\qquad 19)\ y=a_1a_2,\qquad 20)\ y=a_1/a_2,$$

$$21)\ y=a_1+a_2,\qquad 22)\ y=a_1^{a_2}.$$

Номера блоков (числа перед круглыми скобками) — это коды операций по принятому в системе способу кодировки.

В дальнейшем метод алгоритмизации будет проиллюстрирован на простом примере двухмаршрутного механизма:

1.	$A+Z_0 \rightleftarrows Z_{(1)}$	1	1
2.	$Z_{(1)}+B \longrightarrow Z_0+C$	0	1
3.	$Z_{(1)}+D \longrightarrow Z_0+E$	1	0
	$A+D=E$		
	$A+B=C$		

(33)

Скорости стадий равны: $u_1=k_1P_Az_0-k_{-1}z_1$, $u_2=k_2P_Bz_1$, $u_3=k_3P_Dz_1$. Уравнения стационарности и баланса $u_1-u_2-u_3=0$, $z_0+z_1=1$, или после приведения к виду (8)

$$z_0=\frac{(k_{-1}+k_2P_B+k_3P_D)\,z_1}{k_1P_A},\qquad z_1=1-z_0.$$

В качестве наблюдаемых функций примем скорости образования веществ C и E:

$$r_C=u_2=k_2P_Bz_1,\qquad r_E=u_3=k_3P_Dz_1.$$

Функция отклонений для одного опыта

$$S=(y_1-r_C)^2+(y_2-r_E)^2.$$

Граф основного процесса для данного механизма изображен на рис. 3.1, где числа над блоками указывают их порядковые номера, числа внутри блоков — коды, величины у вертикальных стрелок — используемые в блоках константы. На выходах блоков в порядке их нумерации получаются следующие величины:

$$1)\ P_A,\quad 2)\ P_B,\quad 3)\ P_C,\quad 4)\ P_D,\quad 5)\ P_E,\quad 6)\ k_{+1},\quad 7)\ k_{-1},$$

$$8)\ k_2,\quad 9)\ k_3,\quad 10)\ k_1P_A,\quad 11)\ k_2P_B,\quad 12)\ k_3P_D,\quad 13)\ z_1/(k_1P_A),$$

$$14)\ k_{-1}+k_2P_B+k_3P_D,\quad 15)\ z_0=(k_{-1}+k_2P_B+k_3P_D)\,z_1/(k_1P_A),$$

$$16)\ z_0,\quad 17)\ z_1=1-z_0,\quad 18)\ r_1=k_1P_Bz_1,\quad 19)\ r_2=k_3P_Dz_1,$$

$$20)\ S=(y_1-r_1)^2+(y_2-r_2)^2.$$

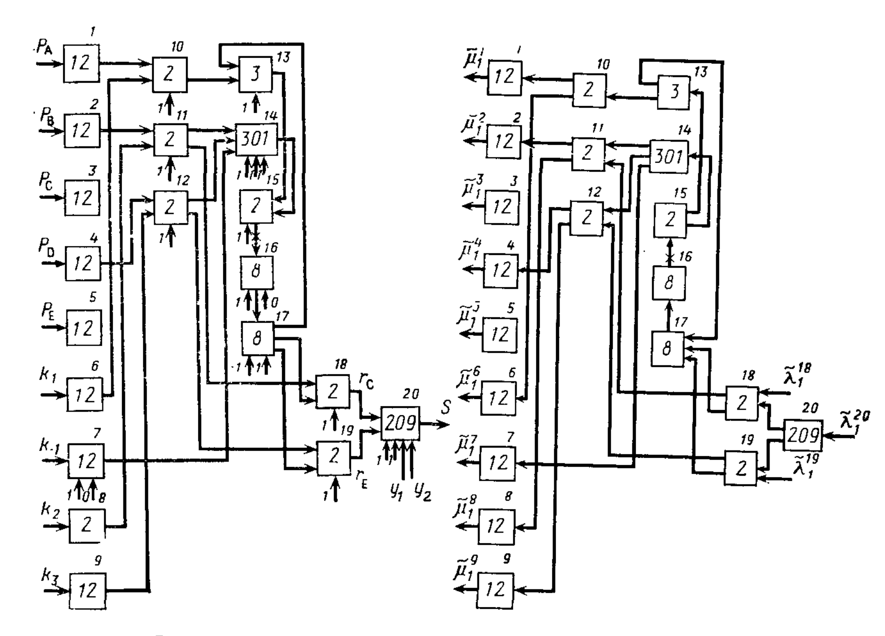


Рис. 3.1. Граф основного процесса для механизма (33)

Рис. 3.2. Граф сопряженного процесса для механизма (33)

Граф на рис. 3.1 состоит из трех частей: 1) совокупность вершин до циклов графа (вершины *1—12*, *14*); 2) совокупность вершин, входящих в циклы графа (вершины *13*, *15—17*); 3) часть графа после циклов (вершины *18—20*).

В ЭВМ граф механизма задается в виде трех таблиц: а) таблицы кодов операций, выполняемых в блоках; б) таблицы номеров блоков, из которых на блоки подаются потоки; в) таблицы подаваемых на блоки констант.

Например, блок *14* задается кодом операции 301 (сложение трех слагаемых), номерами блоков, с которых на него подаются входные потоки, т. е. *11*, *12*, *7* и константами 1, 1, 1.

Входными величинами для графа в целом являются константы скоростей элементарных реакций, непосредственно связанные с минимизируемыми параметрами, и парциальные давления участников реакции, задаваемые для каждого опыта. На выходе графа получают величину скоростей r_C и r_E и значение функции отклонений для одного опыта.

Граф механизма может содержать циклы. Тогда перед расчетом графа циклы необходимо выделить и сделать минимальное число разрывов для размыкания графа.

Алгоритмы выделения циклов и определения минимального разрывающего множества даны в [29, с. 104] и реализованы программно.

После определения мест разрыва циклов их расчет сводится к решению в общем случае системы нелинейных уравнений

$$x_i = \varphi_i(x_1, \ldots, x_L) \quad i = 1, \ldots, L, \tag{34}$$

где x_i — переменные, соответствующие разорванным потокам; L — число разорванных потоков.

Смысл функций φ_i состоит в следующем: если входным переменным в местах разрыва потоков дать значения x_i и рассчитать блоки, входящие в циклы, то $\varphi_i(\vec{x})$ будут равны выходным переменным, полученным в местах разрывов потоков.

Например, в графе на рис. 3.1 имеется один цикл, содержащий блоки *13*, *15*, *16*, *17*. Необходимо сделать один разрыв, например, разорвать поток между блоками *15* и *16*.

В результате расчета графа ОП получаются значения скоростей r_p и функции S. Для нахождения производных используют сопряженный процесс (СП). Топологическая структура его графа инвертирована по отношению к топологической структуре графа ОП, т. е. все направления потоков изменены на противоположные. Если уравнение κ-го блока ОП было записано в виде (32), то соответствующие уравнения блока СП будут иметь вид

$$\mu_i^{\kappa} = \frac{\partial f_{\kappa}}{\partial x_i} \sum_{j=1}^{M_{\kappa}} \lambda_j^{\kappa} \quad i = 1, \ldots, N_{\kappa}, \tag{35}$$

где μ_i^{κ} — выходные переменные; N_{κ} — их число; λ_{κ} — входные переменные; M_{κ} — их число.

Как следует из (35), уравнения блоков графа СП линейны по отношению к входным переменным, что существенно упрощает расчет этого графа.

Для механизма (33) граф СП изображен на рис. 3.2. На нем входные переменные всего графа обозначены $\tilde{\lambda}$, а выходные переменные всего графа — $\tilde{\mu}$. Для получения производных какой-либо выходной величины по входным величинам необходимо на соответствующий вход графа СП подать 1, на остальные входы — 0, просчитать граф СП, тогда на его выходах будут получены точные значения соответствующих производных.

Существенно, что в местах разрыва циклов графа СП потребуется решать систему линейных уравнений относительно переменных, соответствующих разорванным потокам, что значительно упрощает задачу.

Каноническую систему уравнений стационарности можно решить двумя способами. Первый применим, когда система допускает преобразование к виду (8). Этот случай аналогичен случаю, рассмотренному на примере механизма (33). Общая схема графа ОП применительно к этому случаю показана на рис. 3.3. На нем x_i — условия эксперимента; k_j — кинетические константы; f_l — наблюдаемые функции.

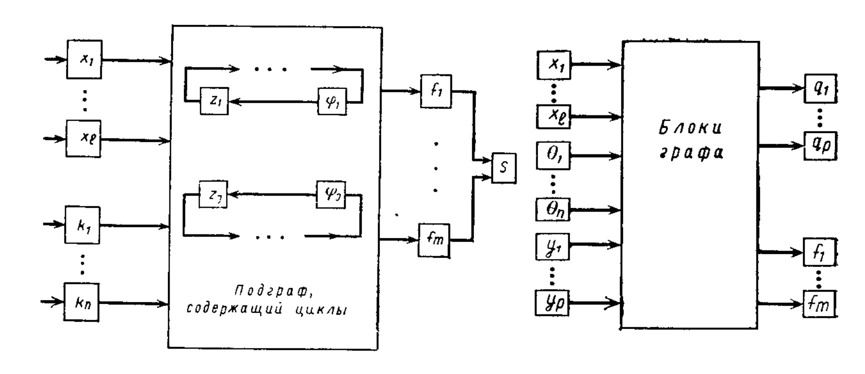


Рис. 3.3. Принципиальная схема графа ОП, содержащего циклы

Рис. 3.4. Принципиальная схема графа ОП для учета ограничений (36)

Преобразование канонической системы уравнений к виду (8) уменьшает размерность решаемой нелинейной системы, и часто весьма значительно. Это в свою очередь уменьшает время, требуемое для расчета целевых функций на ЭВМ.

В общем случае для решения системы (34) можно применять любой метод решения систем нелинейных уравнений. Требуемые при этом производные функций φ_i можно получить, используя метод СП для циклов графа.

Более общий случай учета соотношений (7) реализуется, когда преобразование к форме (8) невозможно. Пусть требуется вычислить величины $f_1(x_1, \ldots, x_l, \theta_1, \ldots, \theta_n, y_1 \ldots, y_p)$, ..., $f_m(x_1, \ldots, x_l, \theta_1, \ldots, \theta_n, y_1, \ldots, y_p)$ при наличии ограничений на переменные $y_1, \ldots, y_p$:

$$g_1(\vec{x}, \vec{\theta}, \vec{y}) = 0 \quad \ldots\ldots \quad g_p(\vec{x}, \vec{\theta}, \vec{y}) = 0. \tag{36}$$

Тогда граф ОП будет иметь вид, изображенный на рис. 3.4 [вектор $\vec{x}$ — условия эксперимента; $\vec{\theta}$ — кинетические параметры, значения $\vec{y}$ находят из (36)]. Тогда при расчете ОП нужно итеративно решать (36), а при расчете СП нужно на входы графа СП, соответствующие $\vec{g}$, подать такой вектор $\vec{\lambda}$, чтобы на выходах по $\vec{y}$ получились нули [30, с. 149]. Это нужно делать при расчете производных каждой из выходных величин $f_1, \ldots, f_m$ по входным величинам $\theta_1, \ldots, \theta_n$.

Рассмотренная ситуация возникает при расчетах реакций на неоднородной поверхности катализатора, при многоцентровой адсорбции [6, с. 86], при использовании метода анализа концентраций ключевых веществ. Общая схема графа ОП для последнего случая приведена на рис. 3.5. Входными величинами являются потоки $\vec{V}_0$, температура T, давление P, кинетические пара-

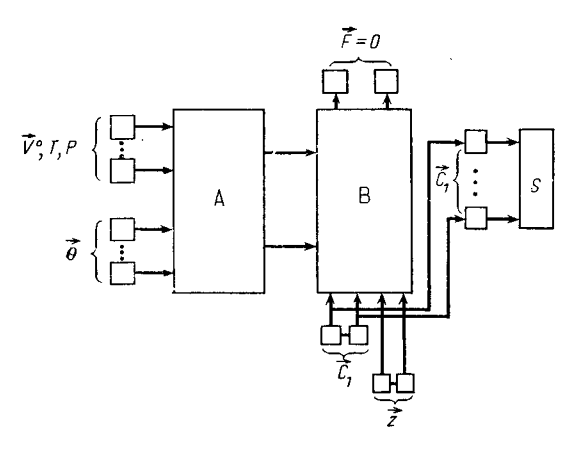


Рис. 3.5. Принципиальная схема графа ОП для расчета по методу концентраций ключевых компонентов [А — блоки графа, не включающие $\vec{c}_1$ и $\vec{z}$; В — блоки, реализующие уравнения (19)]

метры $\vec{\theta}$, концентрации ключевых веществ $\vec{c}_1$, покрытия $\vec{z}$; $\vec{c}_1$ и $\vec{z}$ находят из решения системы (19). Целевыми функциями являются $\vec{c}_1$ и $\vec{S}$.

3.4. СИСТЕМА АВТОМАТИЗАЦИИ КИНЕТИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ (САКР) НА ЭВМ

3.4.1. КОМПЛЕКСЫ ПРОГРАММ САКР

На основе изложенного выше подхода создана Система Автоматизации Кинетических Расчетов сложных ГКР. Программы системы написаны на языке *PL*/1. Структура САКР приведена на рис. 3.6. Вся система состоит из трех комплексов программ: комплекс программ стехиометрического и структурного анализа (ССА), комплекс программирующих программ (ПП) и комплекс расчетных программ (РП). Для определенности речь будет идти о расчетах стационарных режимов ГКР применительно к методу анализа скоростей реакции. Особенности решения других типов задач будут оговорены ниже.

Входной информацией для работы всей системы являются в случае выполнения ЗДМ (9) матрица стехиометрических коэффициентов и указатель быстрых стадий механизма. Если ЗДМ не выполняется, то нужно задать в виде подграфов выражения для скоростей отдельных стадий механизма.

Комплекс ССА состоит из пяти программ. Ниже приведена их краткая характеристика и указано функциональное назначение.

1. Программа стехиометрического анализа. Осуществляет получение канонической системы уравнений стационарности по

промежуточным веществам. В случае выполнения ЗДМ программа указывает, если это возможно, концентрации промежуточных веществ выделяемые из уравнений стационарности, когда последние приводятся к виду (8).

2. Программа построения вычислительного графа. В результате ее работы получают таблицы, задающие вычислительную и топологическую структуру графа ОП. В случае выполнения ЗДМ программа работает по выходной информации предыдущей программы. При этом формируется граф типа, показанного на рис. 3.3 или 3.4. В последнем случае работа остальных программ комплекса не требуется.

При невыполнении ЗДМ осуществляется стыковка подграфов, отвечающих скоростям стадий, т. е. осуществляется построение полного графа.

3. Программа выделения циклов графа.

4. Программа определения минимального разрывающего множества циклов графа. В результате ее работы разрываются потоки, отвечающие покрытиям, что облегчает нахождение начального приближения для решения системы (34). Программы 3 и 4 созданы на базе алгоритмов, предложенных в [29, с. 104].

5. Программа определения последовательности расчета блоков разомкнутого графа и перенумерации информационных таблиц, задающих структуру графа в соответствии с полученной последовательностью расчета.

Программы построения графа являются специфическими для каждого типа задач, остальные программы комплекса ССА — универсальны.

В практике проведения кинетических расчетов кинетические уравнения часто бывают заданы явным образом (например, имеют эмпирический характер) или заданы неявные кинетические уравнения и системы уравнений стационарности. В этом случае можно ввести в ЭВМ имеющиеся формулы, а комплекс ССА дешифрует их и построит им отвечающий граф. Существенно отметить, что анализ полученных формул и их дешифровка осуществляются оптимальным образом с учетом структуры

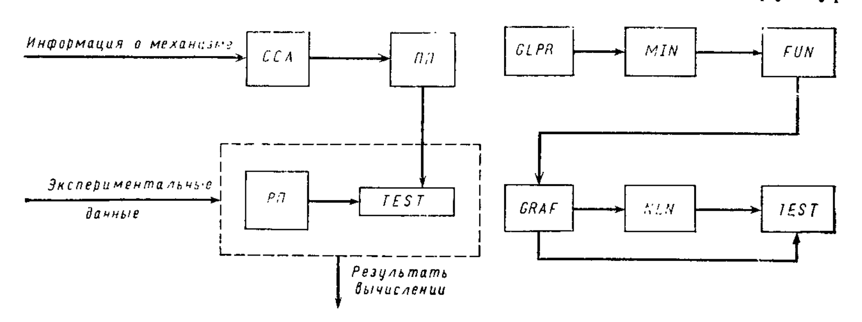


Рис. 3.6. Структура САКР

Рис. 3.7. Упрощенная блок-схема комплекса расчетных программ (РП)

формул. При этом в отличие от известных систем аналитического дифференцирования [31], если в некоторые формулы входят общие выражения, то их расчет осуществляется однократно.

В результате работы подпрограмм комплекса ССА выдается табличная информация, задающая граф ОП. На ее основе работает комплекс ПП. Он формирует подпрограмму с условным названием TEST на языке *PL/*1, в которой реализован расчет ОП и СП, т. е. нахождение требуемых кинетических величин и их производных.

Подпрограмма TEST редактируется совместно с постоянными программами комплекса расчетных программ (РП). Его принципиальная структура приведена на рис. 3.7.

Исходная информация вводится в подпрограмму GLPR. Основными здесь являются экспериментальные данные, т. е. температуры, парциальные давления и измеренные скорости, а также указатель того, какие опыты используют в расчетах. Кроме того, вводится информация о типе кинетических параметров, в качестве которых могут быть, например, логарифмы предэкспонент $\ln A_i$ и энергии активации E_i из уравнения Аррениуса

$$k_i = \exp[\ln A_i + E_i/(RT)], \qquad (37)$$

а также тепловые эффекты отдельных стадий, параметры неоднородности, такие, как показатели функций распределения числа центров по теплотам адсорбции, интервалы изменения относительных показателей десорбируемости, коэффициенты переноса [6, с. 95] и др. Расшифровка всей этой информации осуществляется в подпрограмме GLPR.

MIN — подпрограмма минимизации. В системе допускается использование любого метода условной или безусловной минимизации нулевого или первого порядка.

FUN — подпрограмма расчета целевых функций и их производных. Возможен расчет S или по абсолютному критерию ($W_{np}=1$ в (4)) или по относительному ($W_{np}=1/(\omega_i y_{np})^2$). В FUN осуществляется преобразование производных по k_i в производные по $\ln A_i$ и E_i с учетом (37). Подпрограмма FUN допускает использование дополнительных весовых множителей при минимизации, умножаемых или на слагаемое в сумме (4), отвечающее одному опыту, или на все слагаемые, содержащие какую-либо скорость. Можно учитывать наличие линейных связей между кинетическими параметрами, возникающих, например, из известных соотношений [6, с. 177]:

$$K_p{}^i = \prod_j (k_j/k_{-j})^{\nu_j{}^i}, \qquad (38)$$

где $K_p{}^i$ — константа равновесия итоговой реакции i-го маршрута; $\nu_j{}^i$ — стехиометрическое число j-й стадии в i-м маршруте.

FUN осуществляет вычисление или только функции S, или производных $\partial S/\partial\theta_i$, или матрицы метода нелинейных оценок [6, с. 181], элементы которой равны

$$M_{ij} = 2\sum_{n=1}^{N}\sum_{p=1}^{N_1} W_{np}\frac{\partial r_p}{\partial\theta_i}\,\frac{\partial r_p}{\partial\theta_j}. \qquad (39)$$

В конечной точке вычисляют дисперсии, стандартные ошибки и корреляционные матрицы оценок параметров для тех из них, которые не вышли на границу заданной области поиска.

Подпрограмма GRAF имеет вспомогательный характер и организует обращение к различным частям подпрограммы TEST.

Подпрограмма NLN служит для решения систем нелинейных уравнений при расчете графа ОП. Допускается использование любого метода решения систем нелинейных уравнений нулевого или первого порядка. Нужные производные вычисляют в подпрограмме TEST.

Таким образом, чтобы сопоставить экспериментальные кинетические данные с гипотезой о механизме реакции, необходима последовательная работа всех трех комплексов программ, причем программы ССА и ПП работают только один раз для каждого варианта механизма. Следует подчеркнуть, что число операций по расчету функций отклонений и их производных в полученных по изложенному алгоритму программах близко к числу операций, полученных при ручном программировании.

Для решения задач, отличных от рассмотренной в данном разделе, необходимо иметь соответствующие программы построения графов в комплексе ССА и набор проблемных программ комплекса РП, например программы решения задач Коши, краевых задач и др.

САКР была использована для исследования кинетики и механизмов и получения кинетических уравнений в реакциях: окислительного дегидрирования бутенов в дивинил на оксидном Bi—Mo-катализаторе [32], окисления этилена на серебре [33], синтеза карбонила никеля, окисления хлороводорода на катализаторе $CuCl_2$—KCl (1 : 1) [20], окислительного хлорирования этилена на солевых хлормедных катализаторах, синтеза метанола на катализаторе ZnO/Cr_2O_3 [34—36], хлорирования метана и др. Для большинства из этих реакций число рассмотренных вариантов механизмов составляло от 10 до 20. Число найденных параметров для этих реакций составляло 15—25.

Использование САКР показало ее высокую эффективность. Время, необходимое для анализа механизма реакции, сократилось в десятки раз. Программы САКР включены в отраслевой фонд алгоритмов и программ Минхимпрома.

3.4.2. ПРИМЕР ИСПОЛЬЗОВАНИЯ САКР

В качестве примера приведем результаты анализа с помощью САКР кинетики реакции синтеза метанола

$$CO_2 + 3H_2 = CH_3OH + H_2O \qquad (40)$$

на низкотемпературном катализаторе.

Опытные данные о кинетике этой реакции были получены М. И. Темкиным с сотр. [34, 35]. Были проведены две группы опытов. В первой группе исходными веществами были CO_2 и H_2, продуктами — метанол и вода (синтез метанола), а во второй группе исходными веществами были метанол и вода, продуктами — CO_2 и H_2 (гидролиз метанола).

В результате обсуждения кинетических закономерностей, наблюдавшихся в обеих группах опытов, в работах [35, 36] предложен ряд механизмов реакции (40), один из которых имеет вид

$$\begin{aligned}
&1.\ Z + CO_2 \overset{б}{\rightleftharpoons} ZCO_2\\
&2.\ H_2 + ZCO_2 + Y \rightleftharpoons ZCH_2O + YO\\
&3.\ ZCH_2O + H_2 \overset{б}{\rightleftharpoons} Z + CH_3OH\\
&4.\ YO + H_2 \overset{б}{\rightleftharpoons} Y + H_2O\\
&5.\ Y + CO \overset{р}{\rightleftharpoons} YCO,
\end{aligned} \qquad (41)$$

где Z и Y — адсорбционные центры различной природы.

В механизме (41) стадия 2 является лимитирующей, стадия 5 — равновесной, остальные стадии — квазиравновесны.

Если предположить, что поверхность катализатора однородна как в отношении центров Z, так и центров Y, то механизму (41) отвечает следующее кинетическое уравнение (r — скорость образования метанола):

$$r = \frac{K_1 k_2 P_{H_2} P_{CO_2} [1 - P_{CH_3OH} P_{H_2O} / (K P^3_{H_2} P_{CO_2})]}{[1 + K_1 P_{CO_2} + P_{CH_3OH} / (K_3 P_{H_2})][1 + P_{H_2O} / (K_4 P_{H_2}) + K_5 P_{CO}]}, \qquad (42)$$

где K_i — константа равновесия i-стадии, k_2 — константа скорости второй стадии в прямом направлении; K - константа равновесия реакции (40).

Были также получены кинетические уравнения для других механизмов, причем, как правило, для каждого механизма получали два кинетических уравнения: одно в предположении, что поверхность однородна, и второе в предположении, что поверхность неоднородна в отношении центров Z и Y. Всего с экспериментальными данными сопоставлялось около 20 кинетических уравнений.

В результате расчетов было показано, что кинетическое уравнение (42) наилучшим образом согласуется с данными о кинетике как синтеза, так и гидролиза метанола. Значения кинетических параметров приведены в [36].

3.5. ПОЛУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭВМ

При разработке кинетической модели совокупность данных о кинетике изучаемой реакции сопоставляют с рядом гипотез о механизме этой реакции. Как отмечено в разд. 3.1, в случае

ГКР гипотеза о механизме включает: 1) предположение о стадийной схеме; 2) предположение о типе адсорбции промежуточных соединений (одноцентровая или многоцентровая) и 3) предположение о типе поверхности (однородная, биографически неоднородная и др.). Второе и третье из этих предложений позволяют вывести выражения для скоростей элементарных реакций.

При рассмотрении формальной кинетики химических реакций выражения для скоростей элементарных реакций считаются заданными функциями температуры и концентраций, а механизм целиком определяется стадийной схемой. Поэтому, следуя установившейся традиции, будем в данном разделе использовать терминологию, основанную на формально-кинетическом определении понятия механизма, т. е. речь будет идти о стадийных схемах.

Каждому механизму можно соотнести матрицу B стехиометрических коэффициентов уравнений стадий. Например, для двухстадийной реакции, приведенной в разд. 3.1.1, матрицу B получают объединением матриц B_1 и B_2:

$$B = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}.$$

Для объяснения кинетических закономерностей изучаемой реакции обычно рассматривают несколько гипотез о механизме, каждой из которых соответствует своя матрица B. В то же время все эти гипотезы о механизме должны приводить в стационарных или квазистационарных по промежуточным веществам условиях к некоторой системе итоговых уравнений химических превращений между участниками реакции (исходными веществами и продуктами реакции). Система итоговых химических уравнений характеризуется матрицей стехиометрических коэффициентов G, которая для данного механизма определена с точностью до невырожденного линейного преобразования.

В данном разделе будем пользоваться терминологией теории стационарных реакций [7—11], хотя результаты (стадийные схемы и др.) можно применять и для анализа реакций, проводимых в нестационарных условиях. Матрицу G будем далее называть матрицей стехиометрических коэффициентов итоговых уравнений маршрутов.

Имеется ряд работ, посвященных разработке алгоритмов формирования матриц G и B. В [37] для получения матрицы G предложили использовать соотношение

$$G M_{уч}^T = 0, \qquad (43)$$

где $M_{уч}$ — молекулярная (иногда называется атомной) матрица для участников реакции, на i-й строке в j-м столбце которой стоит число, которое показывает, сколько атомов i-го элемента входит в молекулу j-го вещества.

Для примера рассмотрим следующие вещества: N_2, H_2, NH_3. Расположим химические элементы в последовательности N, H.

Матрица $M_{уч}$ для указанных веществ примет вид

$$M_{уч} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 3 \end{pmatrix}.$$

Одна из возможных матриц $G = (-1, \ -3, 2)$, что приводит к обычному уравнению реакции синтеза аммиака

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3.$$

Линейно зависимые столбцы в $M^T{}_{уч}$ отбрасываем и в оставшейся матрице выделим минор максимального ранга M_1 и матрицу M_2. Разобьем также матрицу G на соответствующие клетки. Тогда из (43) следует, что

$$G_1M_1 + G_2M_2 = 0,$$

откуда

$$G_1 = -G_2M_2M_1^{-1}. \qquad (44)$$

В качестве G_2 можно взять единичную или любую другую невырожденную матрицу соответствующего порядка (подробнее см. [6, с. 49]). Используя в качестве M_1 разные максимальные миноры матрицы $M^T{}_{уч}$ и меняя G_2, можно получить различные матрицы G. Выбор окончательного варианта делает исследователь из соображений «простоты» [38] или удобства. Фактически при этом происходит выбор набора ключевых веществ (при единичной G_2 каждое из которых входит только в одно итоговое уравнение), являющегося наиболее удобным для данного конкретного исследования.

Аналогичным способом можно получить и матрицу B, для которой выполняется

$$BM^T = 0, \qquad (45)$$

где M — молекулярная матрица для всех веществ, включая участников реакции и промежуточные вещества.

Таким образом, на первом этапе формирования механизма необходимо задать состав всех промежуточных соединений.

Выделяя один из возможных максимальных миноров $\widetilde{M}_1$ матрицы M^T, приходим к выражению

$$B_1 = -B_2\widetilde{M}_2\widetilde{M}_1^{-1}. \qquad (46)$$

Использование уравнений (44) и (46) для формирования матриц G и B обсуждено в монографии [39, с. 13].

В книге [6, с. 49] обращается внимание на то, что использование (46) для формирования матрицы B является слишком формальным приемом, поскольку матрица B должна отражать физико-химические представления исследователя о механизме реакции. Там же был предложен следующий метод. Для каждого из «удобных» итоговых уравнений маршрутов исследователь формирует свой набор стадий, а затем производит объединение

полученных наборов стадий в единый механизм. Объединение может осуществляться с помощью ЭВМ.

В работе [14] предложен метод, в котором используется уравнение (44), затем уравнение (46) для каждого из маршрутов в отдельности и осуществляется процедура объединения. Метод реализован на ЭВМ. В этом методе уравнение (44) решают для каждого из максимальных миноров заданной матрицы $M_{уч}$. Из полученной совокупности выбирают матрицу G. Для каждого из маршрутов (с номером p) формируют свою молекулярную матрицу $M^{(p)}$, а затем уравнение (46) решают для каждого из максимальных миноров $M^{(p)}$. Из полученной совокупности выбирают набор стадий для p-го маршрута. После того как получены наборы стадий для всех маршрутов, проводят объединение. В работе [14] метод проиллюстрирован на примере реакции диспропорционирования толуола на цеолитном катализаторе.

В работе [40] введено понятие максимального механизма. Под максимальным понимается механизм, для которого матрица стехиометрических коэффициентов стадий получена объединением матриц $B^{(i)}$, найденных с помощью уравнения (46) для каждого из максимальных миноров заданной матрицы M. При формировании $B^{(i)}$ в качестве B_2 обычно используют единичную матрицу, кроме того, полагают, что в каждой элементарной реакции может участвовать не более двух (или трех) реагирующих частиц. Для газофазной реакции окисления водорода максимальный механизм включает 30 обратимых стадий [41, с. 246].

Следует отметить, что для максимального механизма имеется несколько параллельных путей образования каждого из ключевых веществ. Иначе это можно охарактеризовать в терминах теории стационарных реакций [11] следующим образом: в стехиометрическом базисе маршрутов максимального механизма имеется большое число пустых маршрутов. Так, для максимального механизма окисления водорода число ключевых веществ равно двум (например, H_2O и H_2O_2), число независимых промежуточных веществ равно четырем (H, O, OH и HO_2), число независимых маршрутов составляет 26, а число пустых маршрутов в стехиометрическом базисе равно 24.

Будем называть избыточным механизм, в стехиометрическом базисе которого имеются пустые маршруты. Степень избыточности такого механизма можно характеризовать отношением числа пустых маршрутов к числу непустых маршрутов в стехиометрическом базисе. Таким образом, максимальный механизм относится к избыточным механизмам, причем степень избыточности максимального механизма обычно велика.

Альтернативой избыточному механизму является механизм, в стехиометрическом базисе которого нет пустых маршрутов. Следуя терминологии работы [42], будем называть такие механизмы прямыми механизмами. Из стадий некоторого избыточного механизма можно сформировать [42] несколько прямых меха-

Таблица 3.1. Избыточный механизм синтеза аммиака, предложенный в [42]

№ п/п	Уравнения стадий	Стехиометрический базис маршрутов			Прямые механизмы*					
		$N^{(1)}$	$N^{(2)}$	$N^{(3)}$	I	II	III	IV	V	VI
1	$N_2 + Z \rightleftarrows ZN_2$	1	−1	1	0	0	0	1	1	3
2	$ZN_2 + H_2 \rightleftarrows ZN_2H_2$	1	−1	1	0	0	0	1	1	3
3	$ZN_2H_2 + Z \rightleftarrows 2ZNH$	1	−1	1	0	0	0	1	1	3
4	$N_2 + 2Z \rightleftarrows 2ZN$	0	1	−1	1	1	1	0	0	−2
5	$ZN + ZH \rightleftarrows ZNH + Z$	0	2	−2	2	2	2	0	0	−4
6	$ZNH + ZH \rightleftarrows ZNH_2 + Z$	0	0	1	0	2	−1	0	2	2
7	$ZNH + H_2 \rightleftarrows Z + NH_3$	2	0	−1	2	0	3	2	0	0
8	$H_2 + 2Z \rightleftarrows 2ZH$	0	1	0	1	3	0	0	2	0
9	$ZNH_2 + ZH \rightleftarrows 2Z + NH_3$	0	0	1	0	2	−1	0	2	2

$N^{(1)}: N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

$N^{(2)}: 0 = 0$

$N^{(3)}: 0 = 0$

* В столбцах графы «Прямые механизмы» приведены стехиометрические числа прямых механизмов, причем стадия входит в соответствующий прямой механизм, если стехиометрическое число, ей отвечающее, не равно нулю.

низмов, у которых стехиометрические матрицы итоговых уравнений маршрутов совпадают между собой и с матрицей итоговых уравнений непустых маршрутов стехиометрического базиса исходного избыточного механизма. Отметим, что решение уравнения (46) для каждого максимального минора матрицы M позволяет получить один из возможных прямых механизмов рассматриваемой реакции.

На основании результатов, приведенных в [6, с. 43], приходим к выводу, что все химические уравнения стадий прямого механизма являются линейно независимыми, а соответствующая матрица B имеет полный строчный ранг. В избыточном механизме имеются линейно зависимые стадии, а ранг матрицы B меньше числа ее строк, т. е. меньше числа стадий механизма. Поэтому является ли рассматриваемый механизм прямым механизмом или избыточным, определяется только свойствами матрицы B.

В качестве примера в табл. 3.1 приведен избыточный механизм синтеза аммиака [42], полученный объединением стадий, предложенных в работах [43] и [44].

Механизм в целом имеет стехиометрический базис из трех маршрутов, из которых два пустые. Из девяти стадий исходного механизма можно сформировать шесть прямых механизмов, стехиометрические числа которых приведены в табл. 3.1. Каждый

прямой механизм имеет по одному маршруту с итоговым уравнением

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3.$$

Стадии, имеющие стехиометрические числа ноль, в прямой механизм не входят. Так, прямой механизм I включает стадии 4, 5, 7 и 8. В нем используются промежуточные вещества ZN, ZH и ZNH.

Возможна ситуация, когда реальный механизм изучаемой реакции является, с одной стороны, избыточным, а с другой, существенно более простым, чем максимальный механизм. Тогда к реальному механизму можно прийти либо путем упрощения максимального механизма, либо путем усложнения одного из простых механизмов.

Рассмотрим первый путь. Итак, после того как максимальный механизм сформирован, нужно решить задачу — какие из входящих в него элементарных реакций играют основную роль в той или иной области условий, при которых осуществляется изучаемая реакция. Такая же задача возникает и при обсуждении избыточного механизма, сформированного на основе экспертного опроса группы ведущих специалистов по кинетике данной реакции. (В этот механизм могут быть включены и литературные данные.)

В работе [45] рассмотрен метод выделения ведущих стадий. Задача сокращения максимального механизма решается путем сравнительного анализа скоростей элементарных реакций на каждом временном интервале при интегрировании полной системы дифференциальных уравнений. Таким методом удалось показать, что для реакции гомогенного окисления водорода из 60 элементарных реакций максимального механизма достаточно рассмотреть 20 элементарных реакций (4 обратимые и 12 необратимых стадий), причем для ряда областей протекания реакции можно ограничиться 6—9 стадиями.

В [41, с. 237] рассмотрен метод сокращения максимального механизма, основанный на введении понятий термодинамической доли механизма и δ-представительности. Термодинамическая доля характеризует скорость убыли свободной энергии данного механизма по отношению к скорости убыли свободной энергии максимального механизма. Среди механизмов существенны те, которые обеспечивают термодинамическую долю, превышающую априори заданное δ (δ обычно выбирается близким к 1). Формальное доказательство строится на том, что для сложных реакций в закрытой системе механизм с δ-представительностью, незначительно отличающейся от единицы, обеспечивает близость траекторий к траекториям максимального механизма [46]. Кроме того, показано, что отбрасывание стадии на основе малости ее кинетической характеристики [41, с. 234] (отношения скорости данной стадии к сумме скоростей или к сумме абсолютных величин скоростей всех стадий) может при-

вести к существенной ошибке при анализе динамического поведения системы [46]. В то же время анализ δ-представительности позволяет правильно учесть вклад медленных стадий.

Вместе с тем изложенный подход, как и метод выделения ведущих стадий, можно применять только в том случае, когда константы скоростей всех элементарных реакций исходного избыточного механизма известны с высокой точностью. Если точность более низкая (известны лишь хорошие начальные приближения для констант), то для уменьшения числа стадий избыточного механизма может быть использован метод анализа параметрической чувствительности [47], применявшийся при изучении реакции гомогенного окисления метана, максимальный механизм которой включает 56 обратимых стадий. Идея этого метода состоит в оценке влияния изменений кинетических параметров на скорости отдельных стадий и удалении тех стадий, к кинетическим параметрам которых скорости «нечувствительны».

Один из методов сокращения сложного механизма [48] основан на предложенной в [49] процедуре интервального оценивания. При этом определяют интервалы изменения констант скоростей элементарных реакций, приводящих к погрешности определения скоростей, не превосходящей заданную. Если нижняя граница такой интервальной оценки близка к нулю, то стадия может быть исключена из механизма без ухудшения точности описания. В [48] этот метод применяли при изучении кинетики совместного окисления арилалканов и алкиламинов в жидкой фазе. В первоначальном механизме из 14 необратимых стадий было заложено два пути образования α-аминопероксильного радикала. Удалось показать, что один из этих путей является избыточным и что из исходного механизма могут быть исключены две стадии.

В ряде случаев, однако, получение с приемлемой точностью оценок кинетических констант максимального или другого избыточного механизма на основании экспериментальных данных является невозможным из-за вычислительных трудностей. Такая ситуация обычно наблюдается при изучении кинетики гетерогенных каталитических реакций. В этом случае целесообразно сформировать все прямые механизмы, соответствующие данному избыточному механизму, а затем сопоставить каждый из прямых механизмов с экспериментальными данными о кинетике изучаемой реакции. Метод формирования всех прямых механизмов, соответствующих данному избыточному механизму, развит в [42] и реализован программно в НИФХИ им. Л. Я. Карпова.

Если несколько прямых механизмов адекватно описывают экспериментальные данные, то возникает задача дискриминации гипотез в традиционной постановке [5, с. 284]. Если же ни один из прямых механизмов не описывает экспериментальные данные, то можно усложнить лучшие из простых механизмов, добавляя к ним линейно зависимые стадии. Так, добавляя к прямому механизму V (см. табл. 3.1) стадию № 7 исходного избыточного механизма (что эквивалентно объединению прямых механизмов IV и V), получаем двухмаршрутный механизм из семи стадий, ранг матрицы B которого равен шести, так как седьмую стадию можно представить в виде суммы стадий 6, 8 и 9.

Таким образом можно построить несколько механизмов, стехиометрический базис которых содержит один пустой маршрут, а затем сопоставить их с экспериментальными данными. При этом целесообразно использовать физико-химические данные. Так, в механизме окислительного дегидрирования бутенов на оксидном висмутмолибденовом катализаторе [32] предусмотрены два маршрута изомеризации в соответствии с тем, что экспериментально наблюдаются две составляющие изомеризации. С одной стороны, в отсутствие воды реакция изомеризации так же, как и дегидрирование, тормозится дивинилом и ингибируется аммиаком [50]. С другой стороны, имеется и вторая составляющая скорости изомеризации, которая возрастает в присутствии воды [51].

Другой пример, когда для описания кинетики реакции используется избыточный механизм, приведен в [52]. В стехиометрическом базисе этого механизма имеется один пустой маршрут.

В рассмотренных выше работах предполагалось, что либо задана молекулярная матрица M, либо известен перечень стадий механизма, т. е. состав промежуточных соединений предполагался известным. В работе [13] предлагается алгоритм получения состава промежуточных соединений для линейных механизмов. Основой алгоритма являются система равенств и система ограничений, вытекающие из необходимости выполнения баланса по элементам в каждой стадии.

В работе [53] для получения полной системы гипотез о механизме реакции предложено использовать комбинаторные методы теории конечных алгебраических групп. При этом формируется большое число механизмов и возникает задача предварительного анализа полученных механизмов на соответствие их совокупности кинетических, термодинамических или других физико-химических ограничений. Такая же задача возникает и при анализе всех прямых механизмов, соответствующих максимальному механизму или достаточно сложному избыточному механизму. При решении этой задачи можно применять аппарат математической логики [54].

Материал данного раздела не является исчерпывающим литературным обзором, так как исследования в данной области интенсивно развиваются и в настоящее время. В то же время математический аппарат, применяемый в цитируемых работах, является довольно сложным. Основной нашей задачей было привлечь внимание исследователей в области химической кинетики к тому, что применение ЭВМ может оказать им большую помощь на сугубо творческом этапе — этапе формирования гипотез о механизме изучаемой реакции.

3.6. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Слинько М. Г.** — Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 5, с. 566—580.
2. **Слинько М. Г., Аветисов А. К.** — Там же, 1978, т. 19, № 1, с. 17—25.
3. **Слинько М. Г.** Моделирование химических реакторов, М., Изд-во Секретариата СЭВ, 1968, 80 с.
4. **Дрейпер Н., Смит Г.** Прикладной регрессионный анализ. Пер. с англ./Под ред. Ю. П. Адлера и В. Г. Горского. М., Статистика, 1973. 391 с.
5. **Федоров В. В.** Теория оптимального эксперимента (планирование регрессионных экспериментов), М., Наука, 1971. 312 с.
6. **Снаговский Ю. С., Островский Г. М.** Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов, М., Химия, 1976, 248 с.
7. **Horiuti J.** — J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1957, v. 5, N 1, p. 1—26.
8. **Темкин М. И.** — Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 1, с. 156—159.
9. **Темкин М. И.** — В кн.: Научные основы подбора и производства катализаторов, Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1964, с. 46—67.
10. **Темкин М. И.** — Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 3, с. 615—618.
11. **Темкин М. И.** — В кн.: Механизм и кинетика сложных каталитических реакций/Под ред. С. З. Рогинского, Г. В. Исагулянца, И. И. Третьякова. М., Наука, 1970, с. 57—72.
12. **Silvestry A. J., Zahner J. S.** — Chem. Eng. Sci., 1967, v. 22, N 3, p. 465—467.
13. **Клибанов М. В., Слинько М. Г., Спивак С. И., Тимошенко В. И.** — Управляемые системы, 1970, вып. 7, с. 64—69.
14. **Кафаров В. В., Писаренко В. Н., Солохин А. В.** — ЖФХ, 1978, т. 52, № 12, с. 3143—3147.
15. **Малкин И. И., Островский Г. М., Снаговский Ю. С.** IV Межд. конгресс по катализу. Симпозиум «Механизм и кинетика сложных каталитических реакций», М., 1968, Препринт доклада 6. 14 с.
16. **Снаговский Ю. С., Островский Г. М., Малкин И. И.** — В кн.: Моделирование химических процессов и реакторов. Доклады IV Всес. конф. по хим. реакторам «Химреактор-71», Новосибирск, 15—17 марта 1971, Изд. ин-та Катализа СО АН СССР, 1972, т. 5, ч. 1, с. 97—115.
17. **Зыскин А. Г., Снаговский Ю. С., Островский Г. М.** — В кн.: Сборник трудов Всес. симпозиума «Математические методы в химии», Новосибирск, 13—15 февраля 1973, Изд-во ВЦ СО АН СССР, 1973, ч. 2, с. 48—57.
18. **Зыскин А. Г., Снаговский Ю. С., Островский Г. М.** — Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 1, с. 212—220.
19. **Христиансен Е.** — В кн.: Катализ. Исследование гетерогенных процессов. Пер. с англ./Под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна, М., Издатинлит, 1956, с. 133—179.
20. **Зыскин А. Г.** Канд. дис. М., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1983.
21. **Langmuir I. J.** — J. Am. Chem. Soc., 1918, v. 40, N 1, p. 1361—1403.
22. **Темкин М. И.** — ЖФХ, 1938, т. 11, № 2, с. 169—189.
23. **Шуб Ф. С. и др.** — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 2, с. 334—340.
24. **Артемьев С. Е., Демидов Г. В.** — В кн.: Математические методы в химии. Сб. научн. тр./Под ред. В. Д. Кудрина, Новосибирск, Изд. ин-та Катализа СО АН СССР, 1975, т. 1, с. 20—26.
25. **Левитина И. Г.** — Там же, с. 27—32.
26. **Фурман Г. А.** Канд. дис. Черноголовка. Изд. ОИХФ АН СССР, 1979.
27. **Целищев В. А.** Автоматизация построения систем кинетических уравнений для моделей сложных химических реакций Новосибирск, препринт ВЦ СО АН СССР: 166, 1971. 14 с.
28. **Островский Г. М., Волин Ю. М.** Методы оптимизации химических реакторов. М., Химия, 1967. 248 с.
29. **Островский Г. М., Волин Ю. М.** Методы оптимизации сложных химико-технологических схем. М., Химия, 1970. 328 с.
30. **Островский Г. М., Волин Ю. М.** Моделирование сложных химико-технологических схем. М., Химия, 1975, 311 с.
31. **Гердт В. П., Тарасов О. В., Ширков Д. В.** — Успехи физ. наук, 1980, т. 130, № 1, с. 133—147.
32. **Снаговский Ю. С., Бакши Ю. М., Зыскин А. Г., Гельбштейн А. И.** — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 1, с. 225—232.
33. **Зыскин А. Г., Снаговский Ю. С., Островский Г. М.** — В кн.: Материалы III Всес. конф. по кинетике гетерогенных каталитических реакций/Под ред. М. Г. Слинько. Калинин, 18—21 марта 1980. Изд. ВНИИСВ, 1980, т. 1, с. 186—192.
34. **Кузнецов В. Д., Шуб Ф. С., Темкин М. И.** — Кинетика и катализ, 1984, т. 25, № 3, с. 606—613.
35. **Шуб Ф. С. и др.** — Там же, с. 614—619.
36. **Шуб Ф. С. и др.** — Там же, 1985, т. 26, № 2, с. 349—355.
37. **Aris R., Mach R. H. S.** — Ind. Eng. Chem. Fund., 1963, v. 2, N 9, p. 90—94.
38. **Pethö A.** — Chem. Eng. Sci., 1965, v. 20, N 4, p. 791—792.
39. **Писаренко В. В., Погорелов А. Г.** Планирование кинетических исследований/Под ред. В. В. Кафарова. М., Наука, 1969. 176 с.
40. **Dimitrov V. I.** — Arch. Therm. Spalania, 1975, v. 6, N 1, p. 118-131.
41. **Димитров В. И.** Простая кинетика/Под ред. Р. И. Солоухина. Новосибирск, Наука, 1982. 365 с.
42. **Happel J., Sellers P. H.** — Ind. End. Chem. Fund., 1982, v. 21, N 1, p. 67—76.
43. **Temkin M. I.** — Adv. Catal., 1979, v. 28, p. 173—271.
44. **Horiuti J.** — Ann. N.Y. Acad. Sci., 1973, v. 213, N 1, p. 5—30; РЖХИМ, 1974, 13Б991.
45. **Гонтковская В. Т.** — В кн.: Материалы 3 Всес. конф. по математическим методам в химии. т. 1. Численные методы/Под ред. Ю. И. Кузнецова. Ростов Великий, 20—23 декабря 1979, М., Изд. ЦНИИТЭнефтехим, 1980, с. 148—155.
46. **Быков В. И. и др.** — Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 3, с. 621—624.
47. **Горский В. Г., Димитров В. И., Головачев В. И.** — Хим. физика, 1983, т. 2, № 8, с. 1046—1050.
48. **Akhynov I. R., Spivak S. I.** — React. Kinet. Catal. Lett., 1984, v. 24, N 3—4, p. 305—308.
49. **Spivak S. I. e. a.** — Ibid., 1975, v. 3, N 1, p. 105—113.
50. **Batist Ph. A., Heijden P. C. M., Shuit G. C. A.** — J. Catal., 1971, v. 22, N 3, p. 441—418.
51. **Мильман Л. И., Бакши Ю. М., Гельбштейн А. И.** — Пром. синтет. каучука, 1968, № 3, с. 4—10.
52. **Темкин М. И., Кулькова Н. В.** — Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 5, с. 1211—1217.
53. **Sellers P. H.** — Arch. Rat. Mech. Anal., 1971, v. 44, N 1, p. 23—48.
54. **Nagy F. J.** — J. Catal., 1970, v. 16, N 1, p. 27—31.

COMPUTER — PROCESSED DEVELOPMENT OF KINETIC MODELS FOR COMPLEX HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS

G. M. Ostrovskii, A. G. Zyskin, Yu. S. Snagovskii

Summary

Complication of objects and goals of studies in heterogeneous catalysis, investigation of multistep reactions of increasing complexity and application of nonstationary investigation techniques require wide and effective use of computers. The paper reviews the publications on automation of programming in kinetic investigations. The authors offer a method of algorithmization of kinetic computations applied to heterogeneous catalytic reactions (HCR) and a System of Automation of Kinetic Computations (SAKC) designed on the basis of this method. SAKC allows to find efficient solution of practically any problem in the HCR kinetic analysis with the use of experimental data obtained during the studies of the reactions in stationary and dynamic states.

УДК 541.128 : 539.194

4. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ, АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗА

В. И. Лыгин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет

Одним из наиболее интересных аспектов применения колебательной спектроскопии в химии является исследование поверхностных явлений. Известно, что адсорбция на поверхности твердых тел происходит под действием различных видов межмолекулярных и химических взаимодействий — от слабых ван-дер-ваальсовых до донорно-акцепторных и образования ковалентных связей. Эти типы взаимодействия определяются особенностями строения и свойств поверхностных химических соединений и взаимодействующих с ними молекул. Все большее внимание в последнее время уделяется и изучению с помощью колебательной спектроскопии специфики элементарных стадий каталитических реакций, связанных с образованием промежуточных поверхностных соединений.

При изучении поверхностных процессов перед спектроскопией, по существу, ставятся те же задачи, что и при изучении межмолекулярных взаимодействий в растворах. Однако применение колебательной спектроскопии к изучению поверхностных явлений нельзя рассматривать как простое распространение метода на еще одну область исследования, поскольку поверхностная фаза существенно отличается от объемной. В отличие от растворов центры, с которыми взаимодействуют молекулы, жестко фиксированы на поверхности и на них можно реализовать адсорбционные комплексы, свободные от взаимодействия друг с другом и с молекулами растворителя. Кроме того, на поверхности возможно образование структур, сильно отличающихся от структур объемных соединений. Существенно различаются и методики изучения процессов на поверхности и в объеме.

Поверхностные химические соединения и адсорбционные комплексы изучают методом колебательной спектроскопии обычно в специальных кюветах после вакуумной термической обработки поверхности и проведения на ней адсорбции и поверхностных реакций, а спектры регистрируют в условиях сильного поглощения и рассеивания излучения адсорбентом и катализатором.

В настоящее время практически во всех лабораториях, где изучают поверхностные явления, используют спектральные методы. В отличие от классических адсорбционных и каталитических методов, колебательные спектры дают не интегральные характеристики взаимодействий, а информацию о взаимодействии с поверхностью отдельных молекул или групп атомов в молекуле.

Для изучения процессов на поверхности все чаще используют высокочувствительную спектральную аппаратуру типа Фурье-спектрометров и спектрометров комбинационного рассеяния с лазерным возбуждением. Начинают применять новые методы регистрации колебательных спектров. Новые методические разработки сделали возможным изучение практически всех типов адсорбентов и катализаторов, включая катализаторы промышленного применения со сложным композиционным составом и малой удельной поверхностью. Используют колебательную спектроскопию и для исследования процессов непосредственно в ходе проведения адсорбционных и каталитических экспериментов, например при изучении адсорбции в проточных условиях и каталитических превращений молекул на поверхности при высоких давлениях реагирующих веществ и высоких температурах, а также процессов на поверхности электродов в электрохимических ячейках.

Наиболее благоприятными для спектрального исследования механизма адсорбции оказались гидроксилсодержащие поверхностные структуры. Самая важная информация о свойствах поверхности кремнеземов и протонодонорных свойствах оксидов получена методом колебательной спектроскопии. Большое значение имеют исследования спектральным методом реакций химического модифицирования наполнителей полимеров, носителей для хроматографии, иммобилизации на поверхности металлокомплексных и биологических катализаторов. Интересные результаты получены при изучении изменения геометрической и электронной структуры адсорбированных молекул, ориентации молекул на поверхности, типа связывания и конформационного состояния полимерной цепи адсорбированных макромолекул. Несомненны достижения колебательной спектроскопии в исследовании природы кислотных центров поверхности: по существу, сейчас это наиболее селективный метод анализа природы, силы и неоднородности кислотных центров поверхности. Важная информация получена о местах фиксации обменных катионов, о структуре и свойствах образовавшихся в кристаллическом каркасе цеолитов дислокационных гидроксилсодержащих структур. Исследование цеолитов явилось примером удачного сочетания спектрального и квантовохимического подходов в анализе протонодонорных свойств структурных гидроксильных группп.

Колебательные спектры позволили изучить типы ковалентного связывания молекул с поверхностью металлов. Вместе с тем спектры хемосорбированных молекул явились источником информации о влиянии адсорбции и носителя на металл.

Изучение элементарных стадий каталитических реакций представляет собой очень трудную задачу. Из всех возможных подходов к решению этой проблемы наиболее информативно изучение спектральным методом кинетики превращения поверхностных соединений и сопоставление результатов с кинетическими исследованиями самой каталитической реакции.

СОДЕРЖАНИЕ

4.1. ВВЕДЕНИЕ. РОЛЬ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Задачи развития теории молекулярных и химических взаимодействий при адсорбции молекул и усовершенствования на ее основе многих технологических процессов, связанных с адсорбционным разделением и хроматографическим анализом смесей, требуют углубления наших знаний о природе поверхностных процессов. Для повышения селективности и эффективности катализа столь же важно установить элементарные стадии каталитических гетерогенных реакций. В связи с этим в последнее время проявляется повышенный интерес к физическим, а среди них в первую очередь к спектральным, методам исследования поверхности и взаимодействия молекул с поверхностью. Среди всех спектральных методов наибольшее распространение для исследования адсорбции и катализа получила колебательная спектроскопия благодаря своей высокой чувствительности к химическому составу поверхности и к различного рода взаимодействиям молекул с поверхностью, универсальности при исследовании широкого круга систем и наглядности теоретической интерпретации результатов [1—3].

Первая попытка применения колебательной спектроскопии к исследованию адсорбции была предпринята А. Н. Терениным в 1940 г. Эти работы были продолжены его сотрудниками Н. Г. Ярославским, А. Н. Сидоровым, В. Н. Филимоновым и др.

В настоящее время колебательная, в основном ИК-спектроскопия, широко используется практически во всех научных центрах по изучению адсорбции и катализа. В отличие от классических адсорбционных и каталитических методов исследования она дает прямую информацию о структуре и свойствах поверхностных соединений. Если кинетические исследования ограничиваются измерением концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции, спектроскопические методы позволяют изучать поверхностные соединения, образующиеся при проведении каталитических реакций, и устанавливать их роль в реакциях.

Отличительная особенность работ последнего времени состоит в том, что для получения спектров адсорбированных молекул начали применять высокочувствительные спектрометры (типа спектрометров Фурье) с обработкой результатов на ЭВМ и другие нетрадиционные способы регистрации спектров [4]. Это существенно расширило область применения колебательной спектроскопии, сделав возможным изучение практически всех классов адсорбентов и катализаторов, включая промышленные, в условиях проведения адсорбционных и каталитических процессов. Существенно улучшилась интерпретация спектров и увеличилась получаемая из спектров информация благодаря использованию теории колебаний молекул и квантовой химии.

Работы начального периода по применению колебательной спектроскопии к исследованию адсорбции и катализа рассмотрены в монографиях [1—3]. В настоящем обзоре проведен анализ работ последнего времени и обсуждены тенденции и перспективы развития применения колебательной спектроскопии в различных областях адсорбционных и каталитических исследований.

4.2. СПОСОБЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

Применение хорошо развитой в настоящее время теории колебательных спектров при спектральном исследовании адсорбции молекул встречает значительные трудности в основном из-за отсутствия данных о структуре адсорбционных комплексов и силовых постоянных поверхностных структур. Имеющиеся работы основаны главным образом на применении теории колебательных спектров для моделирования действия силового поля поверхности на адсорбированные молекулы [3] или при расчете хемосорбционных комплексов простейшего вида [5].

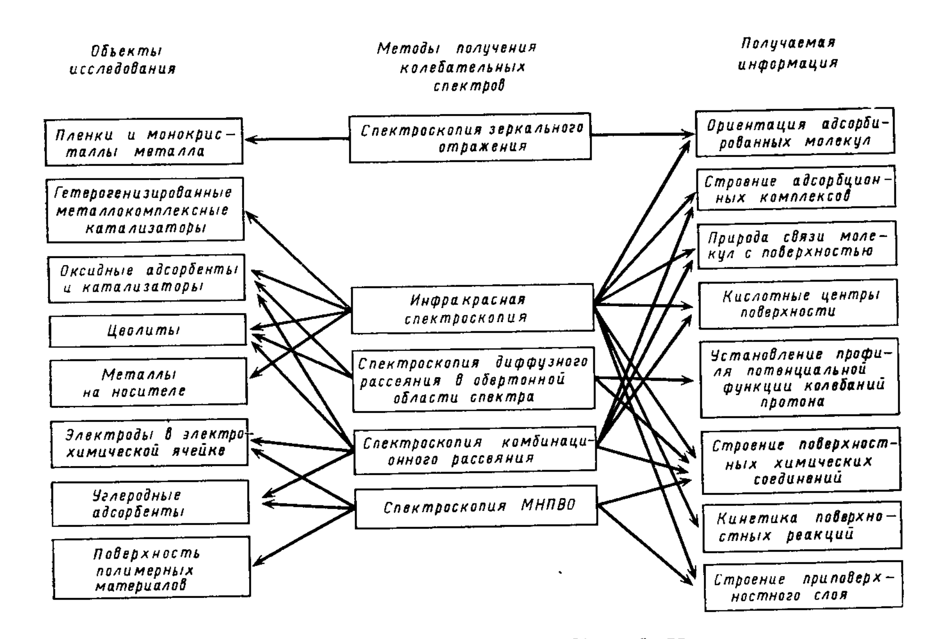
Вследствие этого интерпретация спектров поверхностных соединений и адсорбированных молекул базируется до сих пор в основном на сопоставлении со спектрами соединений в объемной

фазе (в газе, растворе или в комплексах [1—4]). Однако при этом возникают большие трудности. Сильнонеоднородное поле поверхности твердого тела часто приводит к изменению интенсивности полос поглощения спектра и нарушению правил отбора. Полосы поглощения адсорбированных молекул часто попадают в область сплошного поглощения твердого тела и не проявляются в спектре. Кроме того, при взаимодействии с поверхностными центрами возникают различные структуры, общий спектр которых оказывается весьма сложным. Для облегчения отнесения полос данные спектральных исследований сопоставляют с данными термодесорбционных исследований поверхностных соединений и дополняют анализом продуктов деструкции хроматографическим методом [6]. Выявлению свойств и установлению электронной структуры адсорбционных центров и поверхностных соединений помогает расчет моделей адсорбции методами квантовой химии [7, 8]. Однако современное состояние теории и расчетной техники квантовой химии не позволяет получать с точностью, достаточной для сравнения с экспериментом, значения параметров колебательного спектра (силовых постоянных, изменений дипольного момента при колебаниях по нормальной координате и др.). Устанавливаются обычно корреляционные соотношения между частотами колебательного спектра, заселенностями и двухцентровыми энергиями, характеризующими «прочность» связей в адсорбционном комплексе [8]. Получаемая при этом информация полезна для характеристики электронной структуры постулируемых на основе спектральных исследований поверхностных соединений.

4.3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

Методы спектрального исследования поверхностных явлений отличны от стандартных способов получения спектров веществ в объемной фазе. Изучение систем, включающих адсорбенты и адсорбируемые молекулы, требует разработки специальных методик подготовки образца для исследования и оптических кювет, позволяющих производить откачку образца в вакууме и обработку в атмосфере различных газов при повышенных температурах [1—4]. При этом часто разработка методики определяет успех спектрального исследования адсорбции и катализа.

Основная часть выполненных до сих пор работ проведена при изучении спектров пропускания. Ограничения в получении таких спектров поверхностных соединений и адсорбционных комплексов связаны обычно с сильным поглощением ИК-излучения объемом твердого адсорбента и рассеиванием ИК-лучей порошкообразными адсорбентами. Рассеяние уменьшают обычно прессованием порошка в тонкие пластинки [3]. В последнее время для изучения спектров составных и обертонных колебаний поверхностных гидроксильных групп оксидов и регистрации малоинтенсивных полос успешно используют спектры диффуз-



ного рассеяния в ближней ИК-области [9, 10]. Кювета для получения спектров диффузного рассеяния порошкообразными образцами с нанесенным металлом описана в [11].

Поглощение ИК-излучения объемом адсорбента можно уменьшить, исследуя адсорбцию молекул методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [12]. (Описание кюветы см. в [13].) Ограничения спектрального метода, связанные с поглощением и рассеиванием ИК-излучения порошкообразными адсорбентами, в значительной степени устраняются при использовании высокочувствительных спектрометров (например, Фурье-спектрометров). Для изучения спектров слабо адсорбирующихся молекул и улучшения разрешения все больше исследований проводят в специальных кюветах — криостатах [14].

Сейчас получают распространение новые методы регистрации спектров адсорбированных молекул [4]. Они основаны на возбуждении колебаний адсорбированных молекул при неупругом рассеянии пучка электронов, протонов или молекул. Метод, основанный на туннелировании электронов в системе металл — изолятор — адсорбированная молекула — металл, позволяет изучать с высокой чувствительностью (при покрытиях до 1% монослоя) адсорбцию молекул на оксидах или нанесенных на оксид металлах. Рассеяние нейтронов пригодно для изучения систем в условиях высоких давлений и температур. Метод неупругого рассеяния молекул применяют для изучения динамики адсорбции молекул. Все чаще адсорбция и катализ исследуются с помощью спектров комбинационного рассеяния [15]. Интересное применение в изучении адсорбции и катализа может най-

ти явление так называемого гигантского (до 10^6 раз) увеличения интенсивности полос поглощения колебаний спектра комбинационного рассеяния молекул, адсорбированных некоторыми металлами (Ag, Cu, Au) [16].

Основные методы получения колебательных спектров адсорбционных систем, объекты исследования и получаемая информация приведены на схеме.

4.4. ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ

4.4.1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

На поверхности оксидов в процессе их приготовления или хемосорбции молекул воды образуются поверхностные гидроксильные группы. Эти группы определяют в значительной степени адсорбционные свойства оксидов и свойства оксидов как катализаторов кислотно-основного катализа. ИК-Спектроскопия в настоящее время стала основным методом изучения гидроксильного покрова оксидов. Показано, что число, положение в спектре и относительная интенсивность полос поглощения поверхностных гидроксильных групп зависят от температуры обработки образца [3, 17].

Наиболее высокочастотные и узкие полосы поглощения в области 3800—3600 $см^{-1}$ принадлежат свободным гидроксильным группам. Характерной особенностью этих групп является высокая термическая стабильность (удаляются после обработки в вакууме при температуре выше 700—800 °С) [17].

На поверхности оксидов существуют, кроме того, близко расположенные и достаточно благоприятно ориентированные для образования между ними водородной связи так называемые связанные гидроксильные группы. Они удаляются с поверхности путем конденсации гидроксильных групп с образованием молекул воды после обработки в вакууме при 150—500 °С [3, 17].

Большой интерес вызывает установление связи между достаточно избирательным колебательным спектром гидроксильных групп, их свойствами и типом включающих их поверхностных структур. В [18] описана схема отнесения полос поглощения поверхностных гидроксильных групп оксидов к поверхностным структурам определенных типов. Считается, что причиной появления в ИК-спектрах оксидов нескольких полос поглощения валентных колебаний свободных гидроксильных групп является различие в числе контактов атома кислорода групп ОН с атомами металла. Соответственно этому набор частот полос поглощения валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп в спектре оксида алюминия объясняется различием в числе контактов атомов кислорода гидроксильных групп с атомами алюминия в различной координации [19, с. 42]. Роль структуры твердого тела в формировании поверхностных ОН-групп рассмотрена в [5, с. 55].

Жестко фиксированные на поверхности оксидов гидроксильные группы явились удобными моделями для изучения межмолекулярных взаимодействий. Установлена [3] корреляция между экспериментально измеренными теплотами адсорбции и смещением полос поглощения поверхностных гидроксильных групп ($\Delta\nu_{OH}$) при адсорбции различных молекул. Величины $\Delta\nu_{OH}$ зависят от геометрической структуры и электронодонорных свойств адсорбированных молекул.

В качестве примера рассмотрим изменение положения полосы поглощения валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп кремнезема при адсорбции серу- и кислородсодержащих молекул [20]. Наиболее сильная водородная связь образуется при адсорбции насыщенных соединений серы. Так, при адсорбции диметилсульфида $\Delta\nu_{OH}$ составляет 360, дипропилсульфида — 410, тиофана — 415 $см^{-1}$. Снижение донорной способности атома серы в молекулах дисульфидов приводит к уменьшению $\Delta\nu_{OH}$ для диметил- и диэтилдисульфида соответственно до 215 и 230 $см^{-1}$. При адсорбции соединений тиофенового ряда $\Delta\nu_{OH}$ еще меньше; они составляют для тиофена, 3-пропилтиофена и 2,5-диэтилтиофена соответственно 116, 140 и 150 $см^{-1}$. Эти значения близки к $\Delta\nu_{OH}$ при адсорбции ароматических молекул [3].

Способность кислородсодержащих соединений образовывать более сильную водородную связь по сравнению с серусодержащими аналогичной структуры проявляется в больших значениях $\Delta\nu_{OH}$ [20]. Эти данные согласуются с результатами хроматографического разделения различных типов серу- и кислородсодержащих молекул.

Казалось заманчивым установить соответствие между числом и положением полос поглощения поверхностных гидроксильных групп оксидов и их свойствами (например, протонодонорной способностью), однако такого соответствия не удалось найти [3]. Более определенной оказалась зависимость между протонодонорной способностью и смещением полосы поглощения гидроксильных групп различных оксидов при адсорбции электронодонорных молекул [3, 17].

Существование такого соответствия подтверждено наличием корреляций между спектральными и рассчитываемыми методами квантовой химии характеристиками взаимодействия [8, 21]. Квантовохимические расчеты кластерных моделей указывают на слабокислотные свойства поверхностных групп кремнезема [22] и на различие протонодонорных свойств гидроксильных групп, связанных с примесными атомами алюминия [23] и бора [24] в кремнеземной матрице. Влияние примесных атомов на свойства силанольных групп кремнезема установлено спектральным методом в [25, 26].

Методом ИК-спектроскопии выявлено различие свойств гидроксильных групп исходного и дегидроксилированного кремнезема [27]. Найдено [28], что гидроксильные группы дегидроксилиро-

ванного кремнезема вступают в реакцию с NH_3 при 20 °С, в то время как на исходном гидроксилированном образце происходит только молекулярная адсорбция.

4.4.2. ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

Важное значение для химической технологии имеет получение кремнеземных адсорбентов, носителей и наполнителей с заданными свойствами поверхности. Изменение свойств поверхности кремнезема достигается путем поверхностных реакций модифицирования для получения однородной, неспецифической поверхности (обычно содержащей триметилсилильные группы или группы с длинными углеводородными цепями) или поверхности, способной к специфическому взаимодействию (содержащей группы NH_2, CN, фенильные кольца и др.), для целей хроматографии, наполнения полимеров и загущения смазок. Задачей большой теоретической и практической важности является иммобилизация на поверхности кремнеземных носителей металлокомплексных и биологических (ферменты) катализаторов, а также твердофазный синтез пептидов.

Одной из основных проблем при химическом модифицировании поверхности является исследование структуры и свойств образующихся поверхностных соединений. Работы по изучению поверхности модифицированных адсорбентов показали большие возможности метода ИК-спектроскопии в исследовании полноты замещения поверхностных гидроксильных групп при реакции, доступности для взаимодействия с адсорбирующимися молекулами оставшихся на поверхности гидроксильных групп, синтезированных поверхностных соединений, и изучении состояния (расположения на поверхности, образования взаимной водородной связи и полимерной пленки) привитых поверхностных соединений [3]. К настоящему времени изучены многие органокремнеземы с различными функциональными группами, полученные в основном путем реакции с хлорсиланами и этоксисиланами [3; 19, с. 6; 29, 30]. Установлено, что протеканию реакции содействует адсорбция электронодонорных молекул (например, триэтаноламина) [31].

Наиболее важной при получении адсорбентов для улавливания кислых газов (CO_2, NO_2), ненабухающих ионообменников, наполнителей полимеров, иммобилизации металлокомплексных катализаторов и ферментов является реакция аминирования поверхности. Поверхностные группы NH_2 можно привить к поверхности, обрабатывая кремнеземы аммиаком при температурах выше 400 °С [30, 32]. При этом аммиак реагирует с поверхностными силанольными (≡Si—OH) и силоксановыми (≡SiOSi≡) группами кремнезема. Аминирование поверхности возможно при реакции поверхностных гидроксильных групп кремнезема с аминоспиртами [33], но гидролитически устойчивые покрытия получают при обработке поверхности кремнезема алкоксисиланами. Наиболее часто с этой целью используют γ-аминопропилтриэтоксисилан (γ-АПТЭС) [31, 34]. В [19, с. 34] проведено совместное спектральное и гравиметрическое исследование реакции γ-АПТЭС с поверхностью кремнезема из газовой фазы. Установлено, что силанольные группы кремнезема уже при 25 °С реагируют с молекулами γ-АПТЭС с образованием силоксановой связи с поверхностью, а аминогруппы находятся в свободном состоянии [19, с. 34]. Непрореагировавшие с поверхностью этоксигруппы гидролизуются в парах воды.

Кремнеземы, модифицированные алюминием или цирконием, более стойки в водных растворах. При обработке алюминированного кремнезема γ-АПТЭС кроме химически привитых соединений около 30% молекул γ-АПТЭС координационно связываются аминогруппой с электроноакцепторными центрами поверхности [34]. Координационно-связанные молекулы удаляются с поверхности при 350 °С, а ковалентно связанные группы подвергаются деструкции при более высокой температуре. Считается, что координационно связанные молекулы γ-АПТЭС благоприятствуют более полному использованию поверхностных аминогрупп для ковалентной иммобилизации ферментов [34].

Одной из наиболее важных проблем гетерогенного металлокомплексного катализа является увеличение прочности связывания комплексов с поверхностью. В [5, с. 17] методом ИК-спектроскопии изучена роль поверхностных гидроксильных групп и электроноакцепторных центров поверхности оксидов в стабилизации иммобилизованных комплексов. Наиболее подробно исследован механизм формирования на поверхности оксидов карбонильных комплексов переходных металлов.

4.5. АДСОРБЦИЯ ОКСИДАМИ

4.5.1. ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ

При физической адсорбции молекулы взаимодействуют с поверхностью за счет ван-дер-ваальсовых сил и образования водородной связи, сохраняя при этом свою индивидуальность.

Однако часто физическая адсорбция сопровождается хемосорбцией и поверхностными реакциями [35].

Спектральные проявления физической адсорбции молекул в значительной степени аналогичны спектральным проявлениям взаимодействий в объемной фазе — в кристаллах, жидкостях и растворах. Возможные отличия могут быть обусловлены сильноасимметричным полем поверхности и жесткой фиксацией адсорбционных центров на поверхности.

Наиболее отчетливые проявления физической адсорбции наблюдаются при взаимодействии с поверхностью симметричных молекул и молекул с легко поляризующимися связями (ароматические молекулы и молекулы с сопряженными связями). В этом случае наблюдается сильное увеличение интенсивности

некоторых полос поглощения и даже появление новых, запрещенных правилами отбора полос [3]. Так, при адсорбции молекул H_2 пористым стеклом [36] в ИК-спектре наблюдалась запрещенная правилами отбора полоса поглощения 4131 см$^{-1}$. В спектре адсорбированных кремнеземом при 4 К молекул H_2 появляется полоса 4140 см$^{-1}$ и наблюдается смещение на 5 см$^{-1}$ полосы валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп [19, с. 164]. Полоса поглощения колебаний физически адсорбированных оксидом алюминия молекул H_2 наблюдалась также в [37]. В ИК-спектре физически адсорбированного метана проявляется полоса поглощения 2899 см$^{-1}$ колебания ν_1, активного только в спектре комбинационного рассеяния [36].

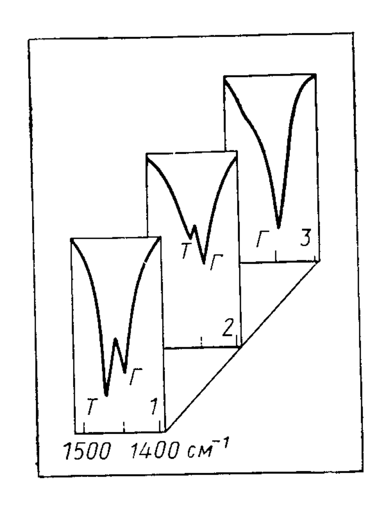
Методом ИК-спектроскопии удалось наблюдать изменение изомерного состава адсорбированных кремнеземом молекул 1,2-дихлорэтана (рис. 4.1) [38]. Как следует из рис. 4.1 (кривые *2* и *3*), адсорбция 1,2-дихлорэтана кремнеземом и цеолитом приводит к увеличению содержания *гош*-изомера по сравнению с соотношением *гош*- и *транс*-изомеров в растворе (кривая *1*).

Значительный интерес для понимания механизма физической адсорбции и разделения молекул в жидкостной хроматографии имеет изучение состояния адсорбированных из растворов молекул. Такие исследования проводят обычно в специальных оптических кюветах, связанных с циркуляционной установкой [39]. Установленное в [39] ослабление интенсивности полос поглощения колебаний групп —CH=CH— при адсорбции кремнеземом ненасыщенных кислот из раствора в тетрахлориде углерода указывает на параллельную поверхности ориентацию углеводородных цепей молекул. В [40] изучена ориентация адсорбированных на поверхности кремнезема из растворов в гептане молекул 4-метилфенолов, 2,4,6-триметилфенолов.

Большие возможности открывает колебательная спектроскопия в исследовании взаимодействия полимерных молекул с поверхностью армирующих материалов.

В спектрах адсорбированных аэросилом карбонилсодержащих полимерных молекул наблюдается смещение полос поглощения валентных колебаний групп C=O макромолекул и гидроксильных групп кремнезема [41—43]. Доля связанных с поверхностью групп C=O рассчитывалась из сопоставления интенсивностей полос поглощения свободных и возмущенных групп. Из полученных результатов следует, что полимерные молекулы на поверхности кремнезема имеют достаточно протяженные взаимодействующие с поверхностью участки, которые чередуются с петлями, удаленными от мест непосредственного контакта с поверхностью. Число связанных с поверхностью звеньев молекул зависит от типа растворителя и отражает конкуренцию за адсорбционные центры поверхности.

В [44] методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие адсорбированных молекул лецитина и холестерина с поверхностью аэросила.



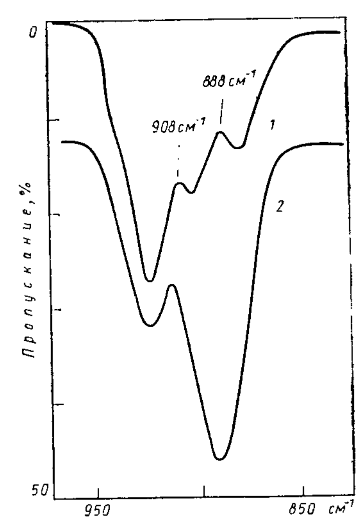


Рис. 4.1. ИК-Спектр *транс*(Т)- и *гош*(Г)-форм 1,2-дихлорэтана в растворе (*1*), при адсорбции кремнеземом (*2*) и цеолитом (*3*)

Рис. 4.2. ИК-Спектр кремнезема, обработанного в вакууме при 1100 °C (*1*), после адсорбции молекул пиридина (*2*)

4.5.2. КИСЛОТНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ

ИК-Спектроскопия стала в настоящее время наиболее избирательным методом определения типа и свойств кислотных центров катализаторов. Кислотные свойства характеризуют обычно с помощью спектров колебаний поверхностных гидроксильных групп (протонодонорные кислотные центры), поверхностных структур (электроноакцепторные и электронодонорные центры) и спектров адсорбированных молекул — индикаторов кислотности. Кислотные свойства поверхностных гидроксильных групп оксидов изучены во многих работах [3, 17; 19, с. 53; 45]. Протонодонорную способность поверхностных гидроксильных групп характеризуют по смещению полосы поглощения их валентных колебаний при адсорбции электронодонорных молекул (см. разд. 4.4.1). Другим способом анализа кислотных свойств протонодонорных гидроксильных групп может быть определение профиля потенциальной кривой колебания протона, параметры которой находят из частот основных валентных колебаний гидроксильных групп и их обертонов в спектрах диффузного рассеяния (см. обзор [46]).

Работ, посвященных изучению спектра колебаний поверхностных структур, включающих электроноакцепторные (ионы металла) и электронодонорные центры (ионы кислорода), немного [6]. Спектры колебаний таких структур лежат обычно в области 700—1100 см$^{-1}$. Наиболее полная информация получена для Cr_2O_3 [6, 47]. Изучение спектров окисленного и дегид-

ратированного при разных температурах Cr_2O_3 позволило сделать предположение, что наиболее высокочастотные полосы поглощения соответствуют колебаниям структур, включающих связи кислорода с самыми координационно ненасыщенными катионами поверхности.

Кроме того, исследован спектр локальных поверхностных колебаний кремнезема [28, 48, 49]. Считается [48], что полосы поглощения 888 и 908 $см^{-1}$ в спектре кремнезема, обработанного в вакууме при 400—1200 °С (рис. 4.2, кривая *1*), принадлежат поверхностным силоксановым связям. Квантовохимические расчеты кластерных моделей дегидроксилированной поверхности [50] свидетельствуют, что полоса 888 $см^{-1}$ может принадлежать реакционноспособным поверхностным напряженным силоксановым мостикам, образовавшимся в процессе конденсации связанных гидроксильных групп [3]. Полоса же 908 $см^{-1}$ принадлежит поверхностным структурам, образовавшимся при конденсации свободных гидроксильных групп [51].

Информацию о наличии кислотных центров разных типов можно получить и при исследовании ИК-спектров взаимодействующих с центрами электронодонорных молекул — индикаторов кислотности. Такие молекулы должны специфически взаимодействовать с кислотным центром поверхности, а их спектр должен быть чувствителен к типу центра. Кроме того, молекулы не должны участвовать в поверхностных реакциях, приводящих к изменению свойств поверхности. Однако, несмотря на то что с целью анализа кислотности оксидов была исследована большая группа молекул [19, с. 53; 45], сейчас трудно назвать молекулу, которая полностью удовлетворяла бы этим условиям.

В первых работах по исследованию кислотности поверхности катализаторов широко использовали молекулы аммиака [3, 52]. На присутствие на поверхности протонодонорных центров указывает образование при адсорбции аммиака ионов аммония, а на присутствие электроноакцепторных центров — образование координированного аммиака. Спектральные характеристики этих форм адсорбции аммиака существенно различны [3, 52]. Наиболее чувствительной к свойствам электроноакцепторного центра оказалась частота симметричного деформационного колебания аммиака [52].

Часто для характеристики кислотности поверхности используют адсорбцию молекул пиридина (рис. 4.2, кривая *2*) [53]. Для характеристики слабых кислотных центров более благоприятно использовать 2,6-диметилпиридин [54]. Спектральное определение концентрации кислотных центров встречает значительные трудности [45]. Изменение относительной концентрации протонодонорных и электроноакцепторных центров поверхности в процессе различных обработок катализаторов удобно характеризовать отношением оптических плотностей полосы протонированного пиридина и полосы координационно связанного пиридина [3, 53].

В последнее время для характеристики кислотных свойств поверхности все больше используют спектры адсорбированных при низких температурах простых молекул. Во многих работах отмечается [5, с. 123; 6; 19, с. 164], что смещение полосы поглощения колебания адсорбированного монооксида углерода является чувствительной характеристикой силы апротонных кислотных центров и протонодонорной способности поверхностных гидроксильных групп. В спектрах CO, адсорбированного на поверхности обработанных при высокой температуре оксидов бериллия, алюминия, титана и цинка, наблюдаются полосы поглощения в области 2160—2200 $см^{-1}$, не исчезающие после откачки при 77 К и принадлежащие молекулам координационно связанным с атомами металла оксидов [5, с. 123; 19, с. 164]. Поверхностные карбонилы, имеющие полосы поглощения в области 1900—2100 $см^{-1}$, образуются при адсорбции монооксида углерода на оксидах переходных металлов как при низкой, так и при комнатной температуре [6; 19, с. 164].

Адсорбция молекул NO оксидами происходит преимущественно в виде димеров [5, с. 123]. При адсорбции NO на сильнодегидроксилированных оксидах образуются поверхностные ионы NO_2^-, NO_2^{2-} и $N_2O_2^{2-}$. Адсорбция SO_2 оксидами как при комнатной, так и при низкой температуре приводит к образованию сульфитных и бисульфитных ионов [55].

В последнее время все большее внимание уделяется характеристике электроноакцепторных центров по спектрам адсорбированных при низких температурах молекул H_2 [37, 56]. Молекулам H_2, адсорбированным на дегидроксилированных участках поверхности η-Al_2O_3 и ZnO, соответствуют полосы поглощения 3975 $см^{-1}$ [37] и 4030 и 4160 $см^{-1}$ [56]. При адсорбции молекул H_2 на дегидроксилированной поверхности Al_2O_3 [37] и ZnO [56] происходит, кроме того, диссоциация молекул и образование гидридов, имеющих в случае адсорбции на Al_2O_3 полосы поглощения 1860 и 1895 $см^{-1}$ [37].

Изменение спектра адсорбированных молекул — индикаторов кислотности позволяет характеризовать относительную силу кислотности электроноакцепторных центров оксидов. Так, в [57] на основании анализа положения полосы деформационного симметричного колебания координированных акцепторными центрами молекул аммиака определен ряд изменения электроноакцепторной способности простых оксидов: $Al_2O_3 > Ga_2O_3 > TiO_2$, Cr_2O_3, $ZnO > ZrO_2 > MgO > Ni_2O_3 > NiO > CuO$.

Спектры всех исследованных молекул индикаторов кислотности указывают на неоднородность электроноакцепторной способности катионов на поверхности дегидроксилированных оксидов. Например, в спектре адсорбированных ZnO молекул CO при заполнении 0,23 монослоя наблюдается пять полос поглощения координационно связанных с поверхностью молекул [5, с. 123]. В спектре молекул CO, адсорбированных на Al_2O_3, наблюдали полосы 2225 и 2180 $см^{-1}$, которые приписали молеку-

лам, взаимодействующим с тетраэдрически и октаэдрически координированными атомами алюминия [5, с. 123]. О неоднородности электроноакцепторных центров поверхности свидетельствуют также результаты совместной адсорбции молекул H_2 и CO на ZnO [56].

Возникновение на поверхности Al_2O_3 при хемосорбции молекул H_2 одновременно гидридов алюминия и гидроксильных групп свидетельствует о диссоциации H_2 на кислотно-основной паре. При этом координационно ненасыщенный атом алюминия играет роль электроноакцепторного, а ион кислорода поверхности — электронодонорного центра [37]. Вывод о двухточечной адсорбции подтверждается квантовохимическим расчетом кластерных моделей адсорбции H_2 на поверхности Al_2O_3 [58].

Для характеристики свойств электроноакцепторных центров можно использовать также рассчитываемые методом квантовой химии величины энергии адсорбции, переноса заряда с адсорбированной молекулы и положение электроноакцепторного уровня [8]. Расчет свидетельствует о большом влиянии стерического фактора на энергетические и спектральные характеристики взаимодействия молекул с электроноакцепторными центрами поверхности [59].

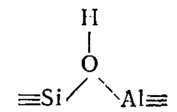
4.6. АДСОРБЦИЯ ЦЕОЛИТАМИ

Весьма плодотворным оказалось применение ИК-спектроскопии для изучения кислотных свойств и адсорбции молекул кристаллическими алюмосиликатами — цеолитами — эффективными и практически важными адсорбентами и катализаторами [60]. Для исследования структуры остова и фиксации обменных катионов важно изучить колебания кристаллического каркаса цеолитов в области 400—1200 $см^{-1}$. Полосы поглощения в этой области спектра отнесены к внутренним колебаниям алюмо- и кремнекислородных тетраэдров и к внешним колебаниям в сдвоенных четырех- и шестичленных кольцах и каналах (1050—1150, 750—820, 550—650 и 420—500 $см^{-1}$), чувствительным к изменению структуры остова [61]. В самых первых работах [3, 62] была установлена зависимость спектра колебаний остова цеолитов от состава и типа обменного катиона. В дальнейшем изменение полосы поглощения колебаний гексагональных призм 580 $см^{-1}$ использовалось для оценки степени кристалличности и деалюминирования цеолитов [5, с. 139; 19, с. 76].

Основным фактором, влияющим на спектр колебаний каркаса цеолитов, является поляризующее действие обменных катионов. Влияние типа обменного двухвалентного катиона меньше влияния их концентрации. Сделан вывод, что изменение интенсивности полосы поглощения 580 $см^{-1}$ в процессе дегидратации связано с миграцией катионов в гексагональные призмы цеолитов [63]. С помощью спектров адсорбированных молекул

CO установлено, что при дегидратации катионы Ca^{2+} и Co^{2+} при степенях обмена меньше 55% для CaNaX и меньше 33% для CoNaX уходят из больших полостей в содалитовые ячейки и гексагональные призмы цеолита [64]. Спектр межионных колебаний обменный катион — остов цеолита в длинноволновой области указывают на завершение миграции катионов Ca^{2+} после дегидратации цеолита CaX при 200 °C [65]. Получаемая таким образом информация существенно дополняет значительно более трудоемкие исследования структуры и расселения обменных катионов в цеолитах рентгеновским методом [60].

Особенно ценным для понимания свойств цеолитов как катализаторов явилось исследование методом ИК-спектроскопии их кислотности. В спектрах структурно-совершенных цеолитов не наблюдается полос поглощения гидроксильных групп [3]. Гидроксильные группы в декатионированных формах цеолитов возникают в результате реакции с остовом протона, образующегося, например, при термическом разложении иона аммония. В спектре декатионированного цеолита наблюдаются обычно три полосы поглощения валентных колебаний структурных гидроксильных групп: 3740, 3650 и 3550 $см^{-1}$ [3; 61, с. 147]. Отнесение этих полос к определенным структурным элементам цеолита долго обсуждалось в литературе. В настоящее время считается [3; 61, с. 147], что полоса поглощения в области 3740 $см^{-1}$ принадлежит силанольным группам аморфизованной части структуры цеолитов. Полоса поглощения 3650 $см^{-1}$ приписывается группам O_1—H, находящимся в больших полостях и способным к взаимодействию с адсорбированными молекулами. Полоса поглощения 3550 $см^{-1}$ принадлежит группам O_3—H в гексагональных призмах, не доступным для взаимодействия с большими молекулами. Свойства гидроксильных групп удалось объяснить [7, 66] путем расчета методами квантовой химии моделей цеолитов, включающих мостиковые гидроксильные группы.



Установлено [67], что составные частоты валентного и деформационного колебаний значительно сильнее, чем валентные, отражают влияние структуры остова цеолита, окружающего мостиковые гидроксильные группы. Из анализа составных колебаний сделан вывод о существовании в больших полостях цеолита по меньшей мере двух отличающихся типов гидроксильных групп.

Наблюдаемые различия в значениях частот колебаний гидроксильных групп могут быть связаны с различием места фиксации в структуре остова и координации атома кислорода гид-

роксильных групп с соседними атомами алюминия. Исходя из этого, проведена систематизация полос поглощения гидроксильных групп различных типов цеолитов [46, 68].

Гидроксильные группы в цеолитах с многозарядными обменными катионами образуются также в результате диссоциации молекул воды в электростатическом поле катионов. В результате этого в спектре колебаний гидроксильных групп таких цеолитов проявляется большее, чем в спектре декатионированных цеолитов, число полос поглощения. Например, в спектре цеолита CaX наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп: 3740, 3695, 3650, 3550 и 3605 $см^{-1}$ [61, с. 147].

Адсорбция молекул органических оснований декатионированными цеолитами приводит к их протонизации [3, 61, с. 147]. При этом выявлена зависимость протонодонорной способности гидроксильных групп цеолитов от поляризующей способности обменных катионов.

Спектральным методом установлено [19, с. 76], что промотирующее действие адсорбированного во влажной атмосфере диоксида углерода связано с образованием бикарбонатных структур.

Большой интерес представляет изучение природы центров кислотности высококремнистого цеолита типа H-ZSM-5. В [69] найдено, что после откачки такого цеолита при 673 К в спектре наблюдаются полосы поглощения 3745, 3690 и 3610 $см^{-1}$ (рис. 4.3, кривая *1*). Интенсивность полосы поглощения 3745 $см^{-1}$ растет с увеличением отношения SiO_2/Al_2O_3 (рис. 4.3, кривая *2*). На этом основании эта полоса отнесена к силанольным группам, возникающим при удалении из остова цеолита алюминия. Эти группы имеют кислую природу, так как в спектре образца, откачанного при 1073 К и имеющего только эту полосу поглощения, наблюдаются полосы протонированного пиридина. Рассматриваются семь возможных типов протонодонорных и электроноакцепторных центров поверхности такого цеолита.

Спектр адсорбированных цеолитом молекул пиридина не позволяет дифференцировать электроноакцепторные центры [61, с. 147]. В спектре же молекул H_2, адсорбированных обработанным при температуре выше 970 °C цеолитом ZSM, наблюдаются три полосы поглощения — 4010, 4035 и 4060 $см^{-1}$, обусловленные взаимодействием H_2 с трехкоординированными атомами Al

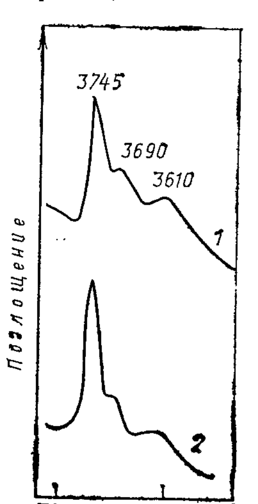


Рис. 4.3. Спектр валентных колебаний гидроксильных групп цеолита H-ZSM-5, откачанного при 679 (*1*) и 873 К (*2*)

и Si остова и перешедшими в ионообменное состояние атомами Al [70].

Неоднородное поле каналов цеолитов сильно искажает электронную и геометрическую структуру молекул. Проявляется это в нарушении правил отбора и в появлении в ИК-спектре полос, не наблюдающихся в свободном состоянии [3]. Так, в спектре этилена, адсорбированного цеолитами NaX, LiX, BaX, CdX и CaX, появляются полосы поглощения валентного колебания C=C ν_2 и ν_3, обычно запрещенные не только в газообразном, но и в твердом состоянии [71]. Соотношение интенсивностей этих полос поглощения использовано для установления симметрии возмущения электронной структуры этилена в цеолитах с различными обменными катионами [72]. Молекулы 1,2-дихлорэтана при адсорбции цеолитом переходят практически полностью в *гош*-форму (см. рис. 4.1, кривая *3*) [38]. Квантовохимические расчеты моделей абсорбции также указывают на большую устойчивость *гош*-изомеров 1,2-дихлорэтана в поле обменных катионов цеолита [73]. Квантовохимический анализ взаимодействия молекул фенола и анилина с обменными катионами цеолита проведен в [74].

4.7. АДСОРБЦИЯ МЕТАЛЛАМИ

Металлы наиболее трудны для спектрального исследования из-за сильного поглощения ими ИК-излучения. Вследствие этого изучаются обычно или спектры поглощения высокодисперсного металла, нанесенного на носитель (обычно оксиды кремния или алюминия), или спектры отражения от пленок металла. Исследование адсорбции на нанесенных металлах представляет большой интерес вследствие широкого использования их в качестве катализаторов многих практически важных процессов. Нанесенные металлы исследуют обычно на просвет. Наблюдается тенденция к увеличению числа работ по изучению спектров зеркального отражения и спектров нарушенного полного внутреннего отражения [19, с. 104].

К настоящему времени накоплен обширный материал по спектральному исследованию адсорбции металлами самых различных соединений [1, 2, 4; 19, с. 104]. Многие из молекул, например CO_2, NO_2, непредельные и ароматические соединения и др. адсорбируются металлами диссоциативно или претерпевают на поверхности сложные превращения [1, 2]. Например, при адсорбции диоксида азота на рении образуются нитрозильные комплексы [19, с. 104]. Пятичленные углеводороды адсорбируются на поверхности переходных металлов диссоциативно [75].

Наибольший интерес для изучения механизма адсорбции и состояния поверхности металла имеет спектральное исследование адсорбции моноксида углерода. Адсорбированный переходными металлами моноксид углерода имеет полосы поглоще-

ния в области 1750—2100 $см^{-1}$ [1, 2]. При этом спектры хемосорбированного различными металлами CO отличаются как по числу, так и по интенсивности наблюдаемых полос. Появление различных полос в спектре обычно связывается с недиссоциативной адсорбцией и образованием комплексов на окисленных или полностью восстановленных центрах, линейных комплексов с атомами металла в различном окружении или мостиковых комплексов на различных гранях кристаллов.

Для интерпретации спектра адсорбированного CO, особенно в ранних работах, широко использовали аналогию со спектрами карбонилов [1]. Отнесению полос поглощения молекул CO, хемосорбированных на высокодисперсных металлах, помогает сопоставление их со спектрами молекул в адсорбционных комплексах на монокристаллах [4]. Значительное внимание в последнее время уделяется сравнению спектров поверхностных структур и кластерных образований [19, с. 104]. Для ряда модельных структур проведен анализ спектра на основе теории колебаний [76]. Однако, несмотря на такое разнообразие подходов, интерпретация некоторых полос адсорбционных комплексов является в значительной степени условной и основанной на чисто эмпирических соображениях.

Смещение полос поглощения хемосорбированных молекул CO в сторону низких частот объясняется, согласно [77], переносом электронной плотности с заполненных d-орбиталей металла на разрыхляющую π-орбиталь молекулы, понижающим прочность связи C—O хемосорбционного комплекса. Значительное внимание в последнее время уделяется изучению зависимости положения полосы поглощения хемосорбированного переходными металлами CO от заполнения поверхности и адсорбции электронодонорных молекул [78]. Адсорбция ненасыщенных углеводородов (бензол, этилен) [79] или оснований (аммиак, пиридин) [80] поверхностью металла с предварительно адсорбированными молекулами CO приводит к смещению полос поглощения валентного колебания CO в сторону низких частот. Смещение полосы хемосорбированного CO при увеличении заполнения поверхности объясняется в [81] диполь-дипольным взаимодействием адсорбированных молекул. В соответствии с [77] считается, что адсорбция электронного донора увеличивает электронную плотность на поверхности металла и приводит к росту передачи электронной плотности с металла на антисвязывающую орбиталь CO и понижению частоты полосы поглощения ее колебания. Возможно и другое объяснение этого явления. В [81] принимается гетерогенный характер распределения CO по поверхности металла с образованием островковой структуры адсорбционного слоя. Вследствие этого причиной смещения полосы поглощения адсорбированных молекул CO может быть распад при адсорбции электронодонорных молекул островков и разобщение вследствие этого молекул CO.

Адсорбция электроноакцепторной молекулы кислорода приводит к сдвигу полосы поглощения адсорбированной CO в сторону больших частот. Объясняется это передачей электронной плотности с молекул CO на поверхность металла с адсорбированными молекулами кислорода [78].

Значительное внимание в последнее время уделяется изучению свойств поверхности сплавов металлов [5; 19, с. 104]. Наблюдаемое изменение спектра молекул CO, хемосорбированных смешанными металлическими адсорбентами, по отношению к спектру молекул, адсорбированных отдельными компонентами сплава, указывает на состояние и взаимное влияние образующих сплав металлов. Хемосорбция CO на иридиевых и палладиевых адсорбентах с добавлением родия, меди и серебра сопровождается понижением частоты полосы поглощения [19, с. 104]. Наблюдается различие в термической стабильности комплексов CO на поверхности различных сплавов.

В [82] изучалось изменение спектра CO при адсорбции сплавом Pt—Cu. При объяснении спектральных проявлений адсорбции рассматриваются геометрический фактор разобщения в сплаве однотипных атомов и лигандный эффект взаимного влияния на электронную структуру образующих сплав металлов. Сделан вывод, что лигандный эффект не проявляется в спектре. Вместе с тем в спектре молекул NO, адсорбированных на смешанном адсорбенте $CoMo/Al_2O_3$, наблюдались три полосы поглощения адсорбционных комплексов чрезвычайно высокой стабильности [83]. Наименее стабильная структура с полосой 1875 $см^{-1}$ принадлежит молекулам NO, взаимодействующим с Co. Две другие полосы поглощения — 1796 и 1710 $см^{-1}$ приписаны молекулам NO, образующим координационную и ковалентную связи с Mo. Считается [19, с. 104], что образование сплава не сводится к разбавлению одного металла другим, а сопровождается образованием интерметаллидов, в которых хемосорбционные свойства поверхности определяет взаимодействие атомов металла.

Все большее значение для понимания механизма действия нанесенного металла как активного компонента в каталитических реакциях приобретает изучение спектральными методами влияния носителя. Высокая дисперсность нанесенных металлических частиц и влияние носителя часто обусловливают отличие их свойств от свойств массивных металлических образцов.

Влияние носителя удалось установить по спектрам молекул CO, адсорбированным на Rh, нанесенном на Al_2O_3 [84]. Как следует из рис. 4.4, наличие в спектре трех полос поглощения — 2120, 2078 и 2026 $см^{-1}$ — указывает на более низкую, чем C_{3v}, симметрию поверхностного комплекса $Rh(CO)_3$ вследствие многокоординационной связи Rh с Al_2O_3. Этот вывод сделан на основании сопоставления спектра адсорбированных молекул CO и спектра карбонильного кластера $(Mn(CO)_3Ph_2PC_2H_4PPh_2$, рис. 4.4). Спектральные исследова-

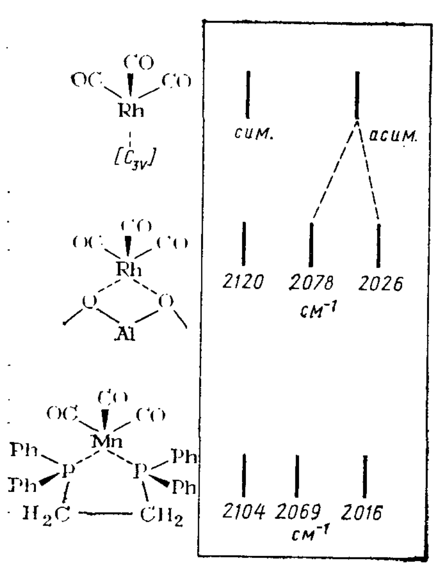


Рис. 4.4. Возможное строение адсорбционного комплекса $Rh(CO)_3$ на поверхности Al_2O_3 и спектры поверхностных и объемных соединений

ния показали, что связь хемосорбированной CO с поверхностью катализатора Pd/La_2O_3 слабее связи с поверхностью катализатора Pd/SiO_2 [85]. Ослабление связи объясняется переносом заряда с подложки La_2O_3 на кристаллиты Pd.

Для изучения нанесенных металлических катализаторов в области спектра ниже 1000—1200 $см^{-1}$ целесообразно использовать спектры комбинационного рассеяния, в которых не проявляются полосы поглощения колебаний носителя. Этим методом в [86] изучены спектры адсорбированного на Ni/SiO_2 моноксида углерода, а в [87] исследовано формирование активной фазы при нанесении металла из $PdCl_3$ на подложки SiO_2 и La_2O_3.

Большие возможности в изучении адсорбции молекул металлами имеет применение новых методов получения колебательных спектров [4]. В [88] спектроскопия энергетических потерь электронов использована для изучения колебательных спектров молекул CO, адсорбированных на Pt^{III} и Rh^{III}. Неупругое рассеяние нейтронов применено в [89] для изучения реакции H_2 и CO с поверхностью Ni.

4.8. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПРОДУКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изучение спектров хемосорбированных молекул и поверхностных соединений, образующихся в условиях проведения каталитических реакций, находит все большее применение в экспериментальных исследованиях механизма катализа. Имеются многочисленные работы, в которых изучены спектры поверхностных соединений, образовавшихся в условиях проведения реакций окисления различных молекул оксидами [1, 2, 6; 90, с. 67] и цеолитами [61, с. 147], гидрирования олефиновой связи металлами [1, 2; 5, с. 5], дегидратации и дегидрирования спиртов [1, 2; 90, с. 49] и др. Однако интерпретация таких спектров вызывает значительные трудности. Связано это прежде всего с большим разнообразием форм хемосорбированных молекул и вновь образовавшихся на поверхности соединений, часто не имеющих аналога среди известных объемных структур. Отнесение полос поглощения к определенной структуре усложняется, кроме того, отсутствием полного спектра поверхностных соединений вследствие наложения его полос на полосы поглощения катализатора. Возможно перекрывание полос поглощения структур, возникающих при взаимодействии с поверхностными центрами различной природы. Вследствие этого к настоящему времени еще не разработаны надежные спектральные критерии идентификации различных типов поверхностных соединений. Интерпретации спектра и установлению типа поверхностных структур помогает сочетание спектральных исследований с термодесорбцией с хроматографическим и масс-спектрометрическим анализом продуктов десорбции. Важно также знать тип адсорбционных центров поверхности катализаторов, с которыми взаимодействуют молекулы.

Начиная с первых работ по спектральному исследованию катализа [1, 2], большое внимание уделяется изучению превращений молекул с ненасыщенными связями, адсорбированных оксидами переходных металлов [6; 90, с. 67]. Наиболее характерным признаком появления π-комплексов адсорбированного этилена является наличие в ИК-спектре полосы валентного колебания ν_2 связи C=C, запрещенного по правилам отбора в спектре газообразных молекул. Понижение частоты колебания ν_2 адсорбированных молекул этилена происходит вследствие делокализации электронов со связывающей π-орбитали олефина на вакантные орбитали электроноакцепторного центра и передачи электронов с заполненных d-орбиталей оксидов на несвязывающую орбиталь молекулы. Вследствие этого положение полосы ν_2 определяется электронодонорными свойствами взаимодействующих партнеров и чувствительно к типу катиона и его заряду. С помощью ИК-спектров обнаружено существование прочного π-комплекса между адсорбированными молекулами этилена и поверхностью α-Fe_2O_3 [91].

Спектральные критерии образования на поверхности π- или σ-аллильных комплексов менее очевидны, чем при образовании обычных π-комплексов. Наиболее очевидным фактом образования аллильного комплекса является наличие в спектре полос поглощения связи C⩦C⩦C с одновременным проявлением в спектре признаков диссоциации связи CH (отсутствие частот колебаний групп CH_3 и появление полос поглощения колебаний поверхностных гидроксильных групп).

Образование карбонатных или карбоксилатных поверхностных структур наблюдали многие авторы [1—3; 90, с. 49] после деструкции или окислительной обработки при повышенных температурах поверхностных органических радикалов или адсорбированных молекул. Так, в спектрах 2-пропанола, адсорбированного на поверхности CeO_2, обнаружено существование связанных водородной связью молекул, ионов алкоголята и карбоксильных ионов, испытывающих дальнейшие превраще-

ния после обработки катализатора при повышенных температурах [92]. При 523 К происходит деструкция π-комплексов молекул этилена на поверхности α-Fe_2O_3 с образованием формиатов, превращающихся затем в полидентатные карбонаты [91]. Соединения типа карбонатов, бикарбонатов и формиатов образуются на поверхности оксида марганца, нанесенного на носитель TiO_2, CeO_2 и Al_2O_3, при соприкосновении с CO_2 атмосферы и последующей обработки в кислороде при повышенной температуре [93].

Для изучения образования поверхностных соединений в условиях катализа съемка спектров все чаще проводится в специальных кюветах при температуре прохождения каталитической реакции. Таким способом в [94] изучены поверхностные соединения, образующиеся в процессе окисления метанола при 400 °С, а в [95] — поверхностные соединения, образующиеся при полимеризации этилена на оксиде хрома.

В ряде случаев при совместном использовании спектрального метода и метода термодесорбции с анализом продуктов разложения хроматографическим и масс-спектрометрическим методом удалось установить возможность получения из поверхностных соединений конечных продуктов каталитической реакции. На этом основании часто делаются выводы об участии этих поверхностных структур в каталитической реакции в качестве промежуточных соединений. Например, считается, что такую роль играют формиаты на поверхности ZnO в реакции конверсии монооксида углерода [96] и разложения метанола [97]. Однако получить надежные доказательства участия поверхностных структур в качестве промежуточных соединений каталитической реакции можно далеко не всегда. В большинстве случаев выводы об участии наблюдаемых в спектре поверхностных соединений в каталитических превращениях носят гипотетический характер.

Наиболее достоверная информация о механизме катализа может быть получена при сопоставлении кинетики превращения поверхностных соединений и кинетики самой каталитической реакции. Такие исследования необходимо проводить в специальных кюветах, приспособленных для проточных режимов работы при высоких температурах и с применением спектрометров, исключающих регистрацию собственного излучения катализатора. Спектральная высокотемпературная кювета (20—600 °С), работающая в режиме безградиентного (дифференциального) микрокаталитического реактора и позволяющая изучать каталитические, газофазные реакции при атмосферном давлении с хроматографическим анализом продуктов реакции, описана в [98].

Необходима, кроме того, разработка количественных спектральных методов измерения адсорбции молекул и поверхностных соединений. Такие измерения затрудняются обычно сильным фоном собственного поглощения и рассеяния катализатора. Для нахождения коэффициента поглощения адсорбированных молекул и поверхностных соединений необходимы количественные измерения независимым методом (гравиметрическим, хроматографическим и масс-спектрометрическим) и должна быть проведена проверка выполнения закона Ламберта — Бугера — Бера. Несомненно, что такие факторы, как неоднородность адсорбционных центров, изменение взаимодействия молекул друг с другом при различных заполнениях, должны оказывать влияние на значение абсолютных коэффициентов поглощения.

Нужно отметить, что методика количественных измерений при исследовании спектров адсорбированных молекул в настоящее время разработана недостаточно. В разд. 4.5.1 рассмотрены примеры сильного различия коэффициентов поглощения колебаний адсорбированных молекул и молекул в газообразной фазе. Вместе с тем установлена линейная зависимость между оптической плотностью полосы 1590 см$^{-1}$ поверхностного формиата (антисимметричное валентное колебание COO^-) и его количеством на поверхности [99].

Число работ, в которых колебательная спектроскопия применена для изучения кинетики превращения поверхностных соединений в условиях катализа, ограничено. Примером такого рода подхода может служить изучение кинетики образования и расходования поверхностных полиенов, карбоксилатов и продуктов деструкции π-аллильных комплексов для установления механизма окисления пропилена на оксидах [5, с. 42].

* *
*

Роль колебательной спектроскопии в изучении поверхностных явлений в последнее время значительно возросла. Объясняется это прежде всего большим интересом к изучению процессов на поверхности, а также новыми возможностями, которые открыло использование высокочувствительных спектрометров и разработка новых спектральных методов, значительно расширивших круг доступных для исследования систем. Очевидно, что для дальнейшего развития метода необходима разработка теории колебательных спектров адсорбированных молекул и поверхностных соединений. Результаты спектрального исследования адсорбции и катализа будут все больше нуждаться в квантовохимической трактовке.

Наибольшие успехи колебательная спектроскопия достигла в изучении свойств поверхностных гидроксильных групп оксидных систем. В настоящее время встает задача определения строения гидроксилсодержащих дислокационных структур, обусловливающих протонодонорные свойства поверхности. Важные для практического применения исследования химически модифицированных поверхностей должны получить дальнейшее развитие в направлении разработки количественных методик.

Изучение спектров адсорбированных молекул, особенно с помощью новых методов получения колебательных спектров, открывает большие возможности определения ориентации адсорбированных молекул, изучения поляризации электронной плотности и изменения изомерного состава молекул в адсорбированном состоянии. Важное значение для понимания природы армирования конструкционных материалов имеет изучение состояния контактирующих с поверхностью цепей макромолекул.

Колебательная спектроскопия является в настоящее время наиболее селективным методом изучения природы кислотности поверхности. На очереди стоят задачи разработки стандартных методик определения природы и силы кислотных центров поверхности. Большой интерес представляет изучение кислотности высококремнистых и ультрастабильных форм цеолитов.

Исследование хемосорбции металлами развивается в направлении детализации структуры поверхностных соединений. Большие возможности открывает изучение методом колебательной спектроскопии влияния на металл носителя и свойств поверхности сплавов металла.

Изучение механизма каталитических реакций — трудная задача. Наиболее рациональным путем исследования элементарных стадий катализа является изучение методом ИК-спектроскопии кинетики образования и разложения поверхностных соединений и сопоставление результатов с данными кинетических исследований каталитической реакции.

4.9. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Литтл Л.** Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. Пер. с англ./Под ред. В. И. Лыгина. — М.: Мир, 1971. 514 с.
2. **Hair M. L.** Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry. New York, M. Dekker, 1967. 315 p.
3. **Киселев А. В., Лыгин В. И.** Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М., Наука, 1972. 459 с.
4. Физика поверхности: колебательная спектроскопия адсорбатов. Пер. с англ./Под ред. В. М. Агроновича. М., Мир, 1984. 301 с.
5. Оптические спектры в адсорбции и катализе. Материалы VI Всесоюзной школы-семинара по применению оптической спектроскопии в адсорбции и катализе. Алма-Ата, 12—17 ноября, 1980. Алма-Ата. Наука, 1984. 184 с.
6. **Давыдов А. А.** ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск. Изд-во Наука СО АН СССР, 1984. 241 с.
7. **Дункен Х., Лыгин В. И.** Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. Пер. с нем. М., Мир, 1980. 286 с.
8. **Лыгин В. И., Лыгина И. А.** — ЖФХ, 1985, т. 58, с. 1180—1192.
9. **Киселев А. В., Локуциевский В. А., Лыгин В. И.** — ЖФХ, 1971, т. 45, с. 2663—2665.
10. **Kustov L. M., Borovkov V. Yu., Kazansky V. B.** — J. Catalysis, 1981, v. 72, p. 149—153.
11. **Hamaden I. M., King D.** — Ibid., 1984, v. 88, p. 264—267.
12. **Золотарев В. М., Лыгин В. И., Тарасевич Б. Н.** — Усп. химии, 1981, т. 50, с. 24—53.
13. **Григорович С. Л., Лыгин В. И. и др.** — ЖФХ, 1973, т. 46, с. 2481—2483.
14. **Цыганенко А. А.** — Приборы и техника эксперимента, 1980, № 1, с. 255—257.
15. **Граселли Д. Ж., Снейвили М., Балкин Б.** Применение спектроскопии КР в химии. Пер. с англ./Под ред. Ю. А. Пентина. М., Мир, 1984. 213 с.
16. Гигантское комбинационное рассеяние. Пер. с англ./Под ред. В. М. Агронович. М., Мир, 1984. 408 с.
17. **Платонов В. В., Третьяков Н. Е., Филимонов В. Н.** — В кн.: Успехи фотоники. Л., Изд-во ЛГУ, вып. 2, 1971, с. 92—120.
18. **Цыганенко А. А., Филимонов В. Н.** — В кн.: Успехи фотоники. Л., Изд-во ЛГУ, вып. 4, 1974, с. 51—74.
19. Оптические методы в адсорбции и катализе. Материалы V Всес. семинара по применению оптической спектроскопии в адсорбции и катализе. Иркутск, 3—9 октября 1978. Иркутск, Изд-во Иркутского ун-та, 1980. 185 с.
20. **Лыгин В. И., Ляпина Н. К., Улендеева А. Д.** — ЖФХ, 1976, т. 50, с. 2032—2035.
21. **Лыгина И. А., Лыгин В. И.** — ДАН СССР, 1976, т. 231, с. 137—139.
22. **Лыгин В. И., Магомедбеков Х. Г., Лыгина И. А.** — Ж. структ. хим., 1981, т. 22, с. 156—158.
23. **Лыгин В. И., Хлопова З. Г., Лыгина И. А.** — ЖФХ, 1982, т. 56, с. 2061—2062.
24. **Лыгин В. И., Хлопова З. Г.** — Там же, 1985, т. 59, с. 736—737.
25. **Волков А. В., Киселев А. В. и др.** — Коллоидн. ж., 1980, т. 42, с. 536—538.
26. **Дьяконов С. С., Лыгин В. И. и др.** — Там же, 1982, т. 44, с. 557—561.
27. **Киселев А. В., Лыгин В. И., Щепалин К. Л.** — ЖФХ, 1986, т. 60, с. 1701.
28. **Morrow B. A., Cody I. A., Lee L. S. M.** — J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 2761—2767.
29. **Жердев Ю. В. и др.** — Коллоидн. ж., 1969, т. 31, с. 201—206.
30. **Тертых В. А., Янишпольский В. В.** — Адсорбция и адсорбенты, 1980, вып. 8, с. 3—27.
31. **Тертых В. А., Павлов В. В., Ватаманюк В. И.** — Там же, 1976, вып. 4, с. 57—62.
32. **Кирютенко В. М., Киселев А. В., Лыгин В. И.** — ЖФХ, 1978, т. 52, с. 2375—2377.
33. **Киселев А. В., Лыгин В. И., Соломонова И. Н.** — Там же, 1970, т. 44, с. 1249—1252.
34. **Киселев А. В., Лыгин В. И. и др.** — Коллоидн. ж., 1981, т. 43, с. 843—849.
35. **Волков А. В., Киселев А. В., Лыгин В. И.** — ЖФХ, 1974, т. 48, с. 1214—1218.
36. **Scheppard N., Yates D. J. C.** — Proc. Roy. Soc., 1956, A, v. 238, p. 69—78.
37. **Боровков В. Ю., Музыка И. С., Казанский В. Б.** — ДАН СССР, 1982, т. 265, с. 109—113.
38. **Киселев А. В., Лыгин В. И., Московская М. Ф.** — ЖФХ, 1966, т. 40, с. 2319—2322.
39. **Marshall K., Rochester C. H.** — J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1975, v. 71, p. 1754—1758, 2478—2482.
40. **Rochester C. H., Trebilco D. A.** — Ibid., 1, 1978, v. 74, p. 1125—1129.
41. **Fontana B. J., Thomas J. R.** — J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 480—487.
42. **Киселев А. В., Лыгин В. И. и др.** — Коллоидн. ж., 1968, т. 80, с. 386—392.
43. **Калниньш К. К. и др.** — Высокомол. соед., 1976, т. 18А, с. 2304—2310.
44. **Бенько Е. М. и др.** — Биофизика, 1976, т. 21, с. 992—996.
45. **Паукштис Е. А., Юрченко Э. Н.** — Усп. химии, 1983, т. 52, с. 426—454.
46. **Казанский В. Б.** — В кн.: Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. М. Колотыркина. М., Химия, 1982, с. 7—36.
47. **Zeecina A. e. a.** — J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 2783—2790.
48. **Morrow B. A., Cody I. A.** — Ibid., 1976, v. 80, p. 1995—1998.
49. **Boccuzzi F. e. a.** — Ibid., 1978, v. 82, p. 1298—1303.
50. **Лыгин В. И., Мулдахметов З. М., Тусипбеков И. Т.** — Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 788—801.
51. **Лыгин В. И. и др.** — Там же, 1984, т. 25, с. 1260—1261.
52. **Цыганенко А. А., Поздняков Д. В., Филимонов В. Н.** — В кн.: Успехи

фотоники, Л., Изд-во ЛГУ, вып. 5, с. 150—178.
53. **Basila M. R., Kantner T. R.** — J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 467—471.
54. **Corma A., Rodellas C., Fornes V.** — J. Catalysis, 1984, v. 88, p. 374—479.
55. **Бабаева М. А., Цыганенко А. А., Филимонов В. И.** — Кинетика и катализ, 1984, т. 25, с. 921—925.
56. **Denisenko L. A., Tsyganenko A. A., Filimonov V. N.** — Reaction Kinetic a. Catalysis Letters, 1983, v. 32, p. 265—269.
57. **Филимонов В. Н., Лопатин Ю. Н., Сухов Д. А.** — Кинетика и катализ, 1969, т. 10, с. 458—464.
58. **Зеленковский В. М., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б.** — ЖФХ, 1984, т. 57, с. 1231—1234.
59. **Лыгин В. И., Лыгина И. А. и др.** — Там же, 1985, т. 59, с. 2322—2325.
60. **Брек Д.** Цеолитовые молекулярные сита. Пер. с англ./Под ред. Х. М. Миначева. М., Мир, 1976. 781 с.
61. Химия цеолитов и катализ цеолитами./Под ред. Х. М. Миначева. М., Мир, 1980, т. 1. 506 с.
62. **Жданов С. П., Киселев А. В., Лыгин В. И., Титова Т. И.** — ЖФХ, 1963, т. 38, с. 2408—2411.
63. **Дьяконов С. С., Лыгин В. И.** — ЖФХ, 1984, т. 58, с. 2273—2276.
64. **Дьяконов С. С., Киселев А. В., Лыгин В. И.** — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 1067—1069.
65. **Дырхеев В. В., Киселев А. В., Лыгин В. И., Тульчинский В. М.** — Там же, 1976, т. 17, с. 1343—1345.
66. **Михейкин Н. Д., Лумпов А. Н., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б.** — Там же, 1978, т. 19, с. 1053—1057.
67. **Кустов Л. М., Андреев В. М., Боровков В. Ю., Казанский В. Б.** — Там же, 1982, т. 23, с. 955—958.
68. **Казанский В. Б.** — Там же, с. 1334—1340.
69. **Sayed M. B., Kydd R. A., Cooney R. P.** — J. Catalysis, 1984, v. 88, p. 137—141.
70. **Кустов Л. М., Боровков В. Ю., Казанский В. Б.** — Кинетика и катализ, 1984, т. 25, с. 471—476.
71. **Carter J. L. e. a.** — J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 1126—1132.
72. **Дильмухамбетов Е. Е., Киселев А. В., Лыгин В. И.** — ЖФХ, 1975, т. 49, с. 2984—2989.
73. **Дильмухамбетов Е. Е., Лыгин В. И.** — Там же, 1974, т. 48, с. 1245—1249.
74. **Гагарин С. Г., Лыгин В. И., Лыгина И. А.** — Там же, с. 1913—1917.
75. **Харсон М. С. е. а.** — ЖФХ, 1982, т. 56, с. 924—928.
76. **Соколова Н. П., Киселев С. А.** — Координационная химия, 1980, т. 6, с. 1641—1645.
77. **Blyholder G. J.** — J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 756—761.
78. **Primet M.** — J. Catalysis, 1984, v. 88, p. 273—278.
79. **Stoop F., Toolenaar F. J. C. M., Ponee V.** — J. Catalysis, 1982, v. 73, p. 50—56.
80. **Quean R., Labrone D., Poilblane R. J.** — Ibid., 1981, v. 69, p. 249—255.
81. **Toolenaar F. J. C. M. e. a.** — J. Chem. Phys., 1981, v. 78, p. 927—933.
82. **Toolenaar F. J. C. M., Stoop F., Ponce V.** — J. Catalysis, 1983, v. 82, p. 1—12.
83. **Hardee J. R., Hightower J. W.** — Ibid., v. 83, p. 182—187.
84. **Wang H. P., Yates J. T.** — Ibid., 1984, v. 89, p. 79—85.
85. **Hicks R. F., Qi-Jie Yen, Bell A. T.** — Ibid., 1984, v. 89, p. 498—505.
86. **Krasser W., Ranade A., Kodlin E.** — J. Raman Spectr., 1977, v. 6, p. 29—35.
87. **Chan S. S., Bell A. T.** — J. Catalysis, 1984, v. 89, p. 433—439.
88. **Erley W., Wagner H., Ibach H.** — Surface Sci., 1979, v. 80, p. 612—621.
89. **Lelley R. P., Cavanagh R. R., Rush J. J.** — J. Catalysis, 1983, v. 83, p. 464—468.
90. Проблемы кинетики и катализа. М., Наука, 1975, т. 16, 295 с.
91. **Busca G. e. a.** — J. Catalysis, 1984, v. 88, p. 125—131.
92. **Zaki M. I., Sheppard N.** — Ibid., 1983, v. 80, p. 111—122.
93. **Baltanas M. A., Stiles A. B., Katzer J. R.** — Ibid., 1984, v. 88, p. 362—368.
94. **Groff R. P., Manogue W. H.** — Ibid., v. 87, p. 461—467.
95. **Groeneveld C. e. a.** — Ibid., 1983, v. 83, p. 346—352.
96. **Ueno A., Onishi T., Tamaru K.** — Trans. Faraday Soc., 1970, v. 66, p. 756—763.
97. **Ueno A., Onishi T., Tamaru K.** — Ibid., 1971, v. 67, p. 3585—3589.
98. **Матышак В. А., Ухарский А. А., Кадушин А. А.** — Ж. прикладной спектроскопии, 1976, т. 24, с. 179—181.
99. **Amenomia V.** — Appl. Spectroscopy, 1978, v. 32, p. 484—486.

VIBRATIONAL SPECTROSCOPY IN THE INVESTIGATION OF SURFACE CHEMISTRY, ADSORPTION AND CATALYSIS

V. I. Lygin

Summary

The contemporary state of vibrational spectroscopy and prospects of its use in the studying of surface processes are discussed. Examples are given for the investigation of the structure and properties of surface hydroxyl groups and chemical modification reactions of the surface of oxides. The geometry and electron structures of the adsorbed molecules, their orientation on the surface, types of bonding and conformational states of the adsorbed macromolecular chains are determined. The vibrational spectroscopy is shown to be the most selective method for the analysis of the nature and strength of acidic sites on the surface today.

The types of covalent bonding between molecules and metal surface has been studied as well as the influence of adsorption and carrier of metal on electronic metal plasma. Spectroscopic investigation of the kinetics of transformation of surface species was used to determine the mechanism of catalytical reactions.

УДК 541.515

5. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ МАТРИЧНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

А. К. Мальцев, *В. А. Королев, О. М. Нефедов*

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва

В физической химии уделяется все большее внимание исследованию механизмов химических реакций инструментальными методами. Именно стремительное развитие приборной техники, появление новых спектроскопических методик позволило поставить в центр внимания изучение элементарных актов реакций, их промежуточных стадий. Рассмотрение механизма реакции в соответствии с современными требованиями должно включать описание относительно устойчивых промежуточных продуктов (интермедиатов), причем это касается как объектов физической органической, так и неорганической химии.

Прямое обнаружение и исследование интермедиатов физико-химическими методами имеет большое значение не только для установления механизмов химических реакций, но и для выяснения строения самих интермедиатов. Это ставит новые задачи перед общей теорией химического строения, поскольку данные частицы обладают необычной структурой, незавершенными электронными оболочками, делокализованными неспаренными электронами и новыми типами химических связей.

Однако типичные интермедиаты органических реакций, такие, как свободные радикалы и карбены (частицы с двухвалентным атомом углерода), характеризуются очень высокой реакционной способностью, и почти всегда их текущая концентрация в среде, например, в газовой фазе при нормальных условиях, находится ниже пределов чувствительности обычно применяемых приборов.

Одним из путей преодоления этих трудностей для газофазных реакций является их проведение в вакууме с использованием высокочувствительных методов масс-спектрометрии, фотоэлектронной спектроскопии (в том числе с отщеплением электрона от отрицательно заряженных ионов), а также различных вариантов лазерной спектроскопии. Другой путь — замораживание реакционной смеси при низких температурах с накоплением достаточного для исследования количества продуктов и применение стандартного физико-химического оборудования (ЭПР-, ИК- и УФ-спектрометров). Использование в этой методике сверхнизких, так называемых гелиевых, температур (4—20 К) позволяет замораживать промежуточные продукты реакций

вместе с избытком инертного газа, образующего на подложке твердую оптически прозрачную матрицу. Изолированные в такой инертной матрице интермедиаты не вступают во вторичные реакции и оказываются стабилизированными.

Методика изоляции частиц в инертных матрицах была предложена одновременно Портером и Пиментэлом в 1954 г. и в работах последнего получила дальнейшее развитие. В 1961 г. Линевский впервые использовал замораживание в матрице продуктов термического процесса для получения мономерных молекул LiF с помощью камеры Кнудсена, а на рубеже 70-х годов были объединены методики матричной изоляции и высоковакуумного пиролиза [Хидая, Снэлсон (США), Мальцев, Микаэлян, Нефедов (СССР)]. Это дало возможность получать в газовой фазе и исследовать в матрице сложные органические интермедиаты, а также использовать данный метод для установления механизмов пиролитических органических реакций.

Серьезные ограничения в развитии разнообразных матричных исследований создают трудности, связанные с транспортировкой, хранением и заливкой в криостат жидкого гелия, а также со сбором и вторичным использованием этого дефицитного хладагента после его испарения в ходе эксперимента. Только к середине 70-х годов с появлением микрокриогенных установок, работающих по принципу замкнутого цикла (холодильная машина с рабочим телом — газообразным гелием) без потерь хладагента и обеспечивающих температуру 10—12 К, работы по матричной изоляции во многих странах начали выполнять в обычных химических лабораториях.

Это способствовало быстрому росту числа исследований матрично-изолированных частиц, генерированных с помощью термических методов. Таким образом были получены первые ИК-спектры ряда свободных радикалов — углеводородных, фторуглеродных, кислородсодержащих. Совершенно новый раздел структурных исследований возник благодаря работам по спектральной идентификации интермедиатов с новым типом кратной химической связи углерод — кремний силаолефинов. В последнее время удалось стабилизировать матрично-изолированные силабензол, силатолуол, дигермен $Me_2Ge{=}GeMe_2$ и другие молекулы подобного типа.

О том, какие интересные возможности для органической химии и для теории строения открываются благодаря соединению методик высоковакуумного пиролиза и матричной изоляции, свидетельствует получение в матрицах из газовой фазы нестабильных молекул тиоформальдегида, сульфина $H_2C{=}S{=}O$, различных кетенов, диимида $HN{=}NH$, а также таких необычных структур, как бензоциклобутадиен, циклопентадиенон, пропелланы с трех- и четырехчленными циклами и др.

Первая часть настоящего обзора посвящена изложению общих принципов изоляции молекул в матрицах инертных газов, а также различных способов получения интермедиатов для мат-

ричных исследований. Рассмотрены возможности физико-химических методов, применяемых для детектирования и изучения матрично-изолированных нестабильных молекул. Во второй части обзора систематизированы результаты исследования отдельных типов интермедиатов в инертных матрицах.

СОДЕРЖАНИЕ

5.1. ОСНОВЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СТАБИЛИЗАЦИИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ В МАТРИЦАХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

В связи с быстрым усовершенствованием экспериментальной техники метод матричной изоляции за 30 лет интенсивного развития с середины 50-х годов претерпел существенные изменения. Появились многочисленные методические варианты, в которых используются новые возможности современных спектрометров и криогенных систем и, главное, приспособленные к конкретным приемам генерирования и исследования разнообразных химических объектов.

Существуют, однако, некоторые общие условия, характерные для всех экспериментов по стабилизации молекул в матрицах. Это круг инертных соединений и материалов, используемых в качестве вещества матрицы и подложки, область низких температур и концентраций, необходимых для эффективной изоляции реакционноспособных частиц в матрице, и, наконец, размещение охлаждаемой подложки с матрицей в высоковакуумной камере, приспособленной для прохождения излучения в той или иной спектральной области с целью исследования матрично-изолированных молекул.

5.1.1. ТЕХНИКА МАТРИЧНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА И СВОЙСТВА МАТРИЦ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

В отличие от углеводородных, спиртовых и полимерных матриц, которые обладают собственными полосами поглощения в ИК-спектрах и в большинстве случаев не дают возможности исследовать первичные высокореакционные интермедиаты из-за их реакций с матричным веществом, матрицы инертных газов лишены этих недостатков. Известны работы, где в качестве матричных веществ использовали Ne, Kr, Xe, N_2, а также SF_6 и другие достаточно инертные молекулы. Однако наиболее широкое применение получили аргоновые матрицы, в частности, благодаря доступности чистого аргона и тому, что обычный диапазон рабочих температур криостатов различных типов (10—18 K) отвечает оптимальным условиям образования жесткой и прозрачной матрицы аргона.

Для достижения необходимой жесткости матрицы часто пользуются эмпирическим критерием, согласно которому температура подложки не должна превышать 0,3 $T_{пл}$ ($T_{пл}$ — температура плавления матричного вещества) [1]. При этом нужно учитывать, что излишнее понижение температуры подложки (ниже 0,15 $T_{пл}$) приводит к образованию менее упорядоченной кристаллической решетки матричного вещества, т. е. к ухудшению оптических свойств матрицы.

Таким образом, выбор матричного вещества связан с температурой, до которой охлаждена подложка, т. е. со способом использования хладагента. На первых этапах развития метода матричной изоляции (с 1956 г. до конца 60-х годов) применяли исключительно криостаты с ванной жидкого гелия (4,2 K) или жидкого водорода (20 K), в том числе с откачкой паров жидкого водорода для понижения температуры до его тройной точки (14 K). Однако при их использовании оказалось сложным осуществлять цикл быстрого повышения температуры подложки (до области диффузии в матрице) с последующим обратным охлаждением, что необходимо для регистрации изменений в спектре, отражающих исчезновение активных частиц в результате их вторичных реакций в процессе диффузии.

Более динамичными установками, обеспечивающими легкое варьирование температуры подложки в ходе эксперимента, оказались криостаты, охлаждаемые непрерывным потоком жидкого или газообразного гелия [2, 3]. Наконец, самый важный этап наступил после широкого внедрения микрокриогенных систем с замкнутым циклом [1], которые освободили исследователей от необходимости приобретения, транспортирования, хранения и заливки дорогого и дефицитного жидкого гелия в криостат, а также от проблем сбора и вторичного использования испарившегося гелия.

Что касается концентрации исследуемых нестабильных молекул в матрице, то многолетний опыт показал, что минимально необходимое их разбавление избытком матричного вещества

составляет около 1000 : 1, хотя в отдельных случаях оно должно быть еще намного выше.

Молекулы и частицы, замороженные в матрице инертного газа, представляющей атомную кристаллическую решетку, не являются в действительности полностью изолированными, как в вакууме. Под влиянием матричного окружения спектральные характеристики молекул могут отчасти изменяться. В частности, при сравнении спектров в газовой фазе и в матрице обнаруживаются различия в числе, положении и форме полос [1]. Например, появление в матричных ИК-спектрах нескольких близко расположенных пиков, соответствующих одному колебанию (так называемое матричное расщепление), может быть вызвано различием типа мест, занимаемых частицами в кристаллической решетке матрицы. Наблюдение новых полос может быть также связано с понижением симметрии молекул, которое происходит при их замораживании из газовой фазы в неупорядоченную матрицу (например, при большой скорости конденсации). В этом случае наличие дополнительных полос обусловлено основными колебаниями, не активными в спектрах при более высокой симметрии молекул.

Часто в ИК-спектрах матрично-изолированных молекул полосы имеют несколько отличную длину волны по сравнению с газовой фазой. Эти матричные сдвиги вызваны силами отталкивания или притяжения между молекулой и атомами, образующими матричную клетку, причем отталкивание приводит к небольшому (на 1—15 $см^{-1}$) возрастанию частот колебаний, а притяжение, наоборот, к их уменьшению. Естественно, что матричные сдвиги зависят от вещества матрицы: они увеличиваются при переходе от Ne к Xe. Обычно для полос в области ниже 1000 $см^{-1}$ сдвиги положительны (повышение частоты колебания в матрице), тогда как для полос выше 1000 $см^{-1}$ — отрицательны [1].

Таким образом, значения частот колебания в матрицах и свободных молекул мало различаются, что указывает на минимальные изменения геометрии и силового поля, происходящие при изоляции молекул в матрицах инертных газов.

Тип охлаждаемой подложки для осаждения матрицы определяется видом используемого спектрального излучения. Для анализа в ИК-области (спектр пропускания матрицы) применяют подложки из традиционных щелочногалогенидных монокристаллов, преимущественно из более пластичного CsI (рис. 5.1, *а*). В последнее время находят все более широкое распространение зеркальные металлические подложки, отражающие пучок ИК-излучения для повторного прохождения через слой матрицы в монохроматор спектрометра (рис. 5.1, *б*). Этот метод (Хэйсти, Хауги, Маргрэйв, 1969 г.) имеет два важных преимущества: отсутствие температурного градиента вдоль подложки, обладающей хорошей теплопроводностью, и более высокую чувствительность благодаря двойному ходу лучей через

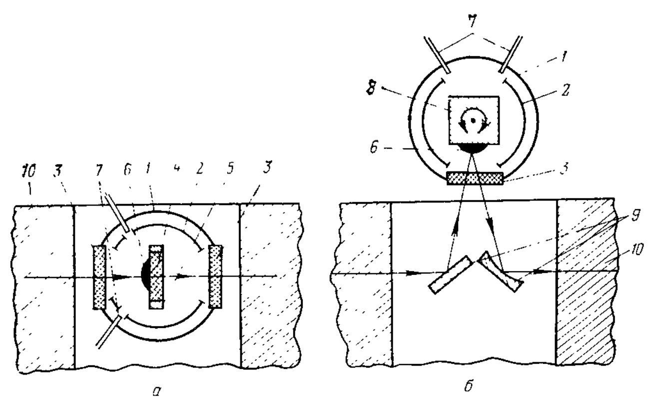


Рис. 5.1. Горизонтальный разрез криостата для получения оптических спектров молекул в матрицах инертных газов по схеме с прозрачной подложкой (*а*) и с отражением света от подложки (*б*):

1 — вакуумная камера криостата; *2* — радиационный экран, имеющий промежуточную температуру (35—77 К); *3* — внешние оптические окна, прозрачные в ИК-(УФ)области; *4* — охлаждаемая подложка (4–20 К) для конденсации матрицы, прозрачная в ИК-(УФ)области; *5* — медная рамка для крепления подложки; *6* — матрица; *7* — линии подачи матричного газа и исследуемого вещества; *8* — металлическая кубическая подложка с зеркальными гранями; *9* — дополнительная оптическая система; *10* — спектрометр

матрицу. Однако он требует установки небольшой дополнительной оптической системы в кюветном отделении спектрометра [2].

Подобная отражающая подложка используется и для получения спектров в УФ- и видимой области, а также спектров комбинационного рассеяния матрично-изолированных молекул. При регистрации УФ-спектров чаще применяют привычную схему с прохождением излучения через прозрачную кварцевую подложку. В этом случае внешние окна вакуумной камеры криостата изготовляют также из кварца. Для вакуумного УФ-света ($\lambda < 200$ нм) необходимы окна из LiF или другого материала, пропускающего в данной области. При матричных исследованиях методом ЭПР в качестве охлаждаемой подложки обычно используют сапфировый стержень, который помещают в резонатор ЭПР-спектрометра.

Из изложенного ясно, что не только тип охлаждаемой подложки, но и вся конструкция вакуумной камеры криостата зависит от инструментального метода, применяемого для изучения матрично-изолированных частиц.

5.1.2. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МАТРИЧНО-ИЗОЛИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

Основными методами идентификации и исследования интермедиатов являются электронная и колебательная спектроскопия, а также электронный парамагнитный резонанс. Электронные переходы в видимой и УФ-областях изучают в спектрах испускания и поглощения, а колебательные переходы — в ИК-

спектрах поглощения и спектрах КР. Спектры ЭПР можно зарегистрировать для частиц, обладающих неспаренными электронами (триплетных карбенов, а также свободных радикалов и ионов). В последнее время стали известны примеры исследования молекул в инертных матрицах с помощью методов ЯМР- и гамма-резонансной спектроскопии, а также масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS).

Бесспорно, что в настоящее время центральное место в исследованиях нестабильных молекул в матрицах инертных газов занимает **ИК-спектроскопия** [2, 4—8]. Одним из важных преимуществ этого метода является то, что ИК-спектры матрично-изолированных молекул имеют очень узкие полосы с полушириной порядка нескольких десятых долей обратного сантиметра и менее (благодаря низкой температуре, отсутствию вращения и взаимодействия молекул в матрице). Это позволяет с большой точностью (до 0,01 $см^{-1}$ с помощью инфракрасных Фурье-спектрометров) устанавливать значения частот колебаний и молекул и, используя высокую характеристичность и информативность ИК-спектров, идентифицировать все компоненты даже в очень сложных смесях, каким часто являются продукты пиролитических реакций.

Отсутствие перекрывания ИК-полос различных соединений, изолированных в матрицах, а также возможность замораживания высокореакционных промежуточных частиц делают этот метод весьма удобным для прямого и надежного определения механизмов термических реакций. Помимо того, прямая ИК-спектроскопия нестабильных молекул позволяет определять их важные физико-химические характеристики, например силовые постоянные, отражающие характер связывания и взаимодействия между атомами.

Спектроскопия ЭПР пока редко используется для регистрации спектров свободных радикалов, генерированных вакуумным пиролизом и изолированных в матрицах инертных газов. Причина этого, очевидно, заключается в возможности более простого получения ЭПР-спектров радикалов при облучении твердых образцов или стеклообразных органических матриц при 77 К и даже более высокой температуре.

Однако применение высокочувствительного метода ЭПР в матричных исследованиях весьма полезно, поскольку ЭПР-спектры, которые известны для большого числа свободнорадикальных частиц, могут подтвердить присутствие того или иного радикала или атома среди замороженных продуктов термических реакций. Таким образом, колебательные или электронные спектры, полученные методами оптической спектроскопии, можно более надежно отнести к данному радикалу. Удачными примерами таких комплексных исследований с использованием данных ЭПР и оптической спектроскопии являются работы, посвященные свободным радикалам $PhCH_2\cdot$ [9], $\cdot CCl_3$ [10] и $\cdot C_3H_5$ [11].

Электронная спектроскопия в УФ- и видимой области не обладает столь высокой характеристичностью при идентификации сложных смесей молекул, как матричная ИК-спектроскопия [1]. Однако новейшие методические достижения позволили зарегистрировать высокоразрешенные спектры поглощения и испускания ряда нестабильных частиц в матрицах, в частности, атомов *M* [1] и двухатомных молекул M_2 (*M*=Bi, Sb, Sn, Pb, Ni, S, Se, Te) [8]. Тем не менее примеры получения матричных спектров промежуточных продуктов термических реакций в УФ-и видимой области немногочисленны [9, 11—13]. Как правило, отнесению УФ-спектра к какому-либо интермедиату предшествует идентификация последнего с помощью ИК- или ЭПР-спектроскопии.

Матричные спектры комбинационного рассеяния (КР) позволяют обнаружить колебания, не активные в ИК-спектрах (например, полносимметричные колебания ν_1 у молекул AB_3 с симметрией D_{3h} и колебания гомоядерных молекул A_2) или лежащие в дальней ИК-области, а также дополнительно обосновать отнесение наблюдающихся ИК-полос к нормальным колебаниям. Помимо этого, новые возможности открывает использование явления резонансного КР [14], приводящего к резкому увеличению интенсивности рассеяния для некоторых колебательных переходов. Матричные исследования КР-спектров (общее число их достигает 200 [15]) практически не коснулись интермедиатов органических термических реакций. Основные объекты, изученные этим методом, представляют неорганические молекулы, испаряемые из конденсированной фазы или нагреваемые в ячейках Кнудсена в равновесных условиях (например, $AlCl_3$, PbS, GeF_2, SiO, Mg_2, Bi_2, Fe_2, Ni_3, Ag_3 и др. [15]).

Определенные затруднения при использовании метода КР в матричных исследованиях связаны с опасностью локального нагрева и фотолиза матрицы под действием возбуждающего лазерного излучения, а также с необходимостью применения более высоких концентраций исследуемых частиц в матрице (соотношение матричное вещество : реагент составляет $100 \div 500$) в связи с относительно малой интенсивностью линий КР, что в конечном счете препятствует эффективной изоляции реакционноспособных интермедиатов.

Таким образом, наиболее полное исследование спектральных свойств и структуры частиц в инертных матрицах достигается при комбинированном, взаимно дополняющем изучении их несколькими методами, в первую очередь ИК-, КР-, УФ-, ЭПР-спектроскопии. Однако максимально информативна при идентификации в матрице компонентов сложных смесей, которыми являются многие реакционные системы, ИК-спектроскопия. Поэтому основная доля исследований промежуточных продуктов термических реакций, анализу которых посвящен настоящий обзор, выполнена именно этим методом.

5.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕСТАБИЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ИНЕРТНЫХ МАТРИЦАХ

Для получения нестабильных интермедиатов применяют различные методы. Здесь подробно рассмотрим исследование матрично-изолированных частиц, полученных главным образом методом высоковакуумного пиролиза (см. разд. 5.3), но вкратце охарактеризуем и общие способы матричной изоляции нестабильных молекул, генерируемых либо в результате реакций непосредственно в твердой матрице, либо в газовой фазе с последующей низкотемпературной стабилизацией.

5.2.1. ГЕНЕРИРОВАНИЕ НЕСТАБИЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ТВЕРДОЙ МАТРИЦЕ

Существует несколько способов получения реакционноспособных интермедиатов с помощью реакций в твердой матрице. Одним из них является облучение предварительно изолированных в матрице молекул исходного вещества (ИВ) УФ-светом (в том числе в вакуумной УФ-области с $\lambda<200$ нм), γ- или рентгеновскими лучами, а также ионизирующее облучение матрицы пучком электронов, протонов или ионов. При этом объектом спектрального наблюдения являются реакции образования промежуточных частиц (X) в матричной «клетке» и их превращения в конечные продукты (КП):

Матрица инертного газа 4—20 К

$$\text{ИВ} \xrightarrow{h\nu} \text{X} \xrightarrow{\text{Продолжительное облучение (или нагревание матрицы)}} \text{КП} \quad (1)$$

Для стабилизации промежуточных частиц X в концентрациях, достаточных для их спектрального обнаружения, необходимо ослабить влияние обратной реакции в матричной «клетке» (клеточного эффекта) подбором исходных молекул, распадающихся на фрагменты, не способные к рекомбинации при гелиевых температурах [16]. Например:

Матрица Ar, 12 К — Матричная клетка

$$\text{Ph(Cl)C}\langle^{N}_{N}\| \xrightarrow{h\nu\ (\lambda>340\ \text{нм})} \{\text{Ph(Cl)C:} + N_2\}\ [17] \quad (2)$$

Матрица Ar, 8 К — Матричная клетка

$$\text{(циклобутено-лактон)} \xrightarrow{h\nu} \{\text{(циклобутадиен)} + CO_2\}\ [18] \quad (3)$$

Другой прием заключается в использовании исходных молекул, диссоциирующих на фрагменты, один из которых легко диффундирует из матричной клетки [19], например атомная частица:

Матрица Ar или N_2, 5 К — Матричная клетка

$$CH_4 \xrightarrow{h\nu} \{\cdot CH_3 + \cdot H\} \longrightarrow \cdot CH_3 + \cdot H \quad [20] \quad (4)$$

Матрица Ar, 4 К — Матричная клетка

$$PhI \xrightarrow{h\nu} \{\cdot Ph + \cdot I\} \longrightarrow \cdot Ph + \cdot I \quad [21] \quad (5)$$

Для получения промежуточных частиц непосредственно в твердых матрицах применяют также реакции атомов со стабильными соединениями, протекающие в две стадии: фотолитическое получение атомов A из исходных веществ в матрицах и взаимодействие образовавшихся атомов со стабильными молекулами M [19]:

Матрица инертного газа

$$\text{ИВ} \xrightarrow{h\nu} \text{A} \xrightarrow{\text{M}} \text{X} \longrightarrow \text{КП} \quad (6)$$

Образование нестабильных частиц X и конечных продуктов КП регистрируется спектроскопическими методами. Например, в ряде работ нестабильные частицы получены реакциями атомов углерода, образующихся при фотолизе в матрице цианазида N_3CN [22] или оксида углерода C_3O_2, с молекулами галогенидов или галогенводородов:

Матрица Ar, 14 К

$$N_3CN \longrightarrow 2N_2 + [:\dot{C}] \quad (7)$$

$$[:\dot{C}] + Cl_2(F_2) \longrightarrow :CCl_2(:CF_2) \quad (8)$$

$$[:\dot{C}] + HCl(DCl) \longrightarrow :CHCl(:CDCl) \quad (9)$$

Таким путем удалось зарегистрировать электронные и колебательные спектры некоторых свободных радикалов и карбенов: $:CCl_2$, $:CHCl$, $:CDCl$, $:CF_2$, $\cdot CF_3$.

Сущность третьей методики получения нестабильных частиц в твердых матрицах состоит в совместной конденсации при гелиевых температурах атомных пучков металлов, испаряемых из эффузионных ячеек, с молекулами, разбавленными большим избытком инертного газа. Так, при взаимодействии галогензамещенных метанов с атомами щелочных металлов Эндрюс с

сотр. [23] осуществил последовательный отрыв галогена и матричную стабилизацию свободных радикалов $\cdot CCl_3$, $\cdot CBr_3$, $\cdot CI_3$, $\cdot CCl_2Br$, $\cdot CClBr_2$, $\cdot CHF_2$, $\cdot CHCl_2$, $\cdot CHBr_2$, $\cdot CHI_2$, $\cdot CH_2F$, $\cdot CH_2Cl$, $\cdot CH_2Br$, $\cdot CH_2I$ и карбенов $:CCl_2$, $:CBr_2$ и $:CClBr$, которые идентифицированы с помощью ИК-спектроскопии:

$$CH_nHal_{4-n} \xrightarrow{A} \cdot CH_nHal_{3-n} \xrightarrow{A} :CH_nHal_{2-n} \qquad (10)$$

$$A = Li,\ Na,\ K; \qquad Hal = F,\ Cl,\ Br,\ I; \qquad n = 0 \div 3$$

Тот же подход был применен для получения необычных неорганических ионных соединений одновременным осаждением в матрицу атомов щелочных металлов с молекулами NO, NO_2, O_2, O_3, ClO_2 и Cl_2 [24], а также нестабильных соединений типа $Co(CO)_4$, $Ni(C_2H_4)_2$, $Pd(N_2)_3$ и др. путем реакций атомов переходных металлов с соответствующими лигандами (см. обзоры [6, 7, 25]).

5.2.2. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ИНТЕРМЕДИАТОВ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В МАТРИЦУ

Данная группа методов матричной изоляции нестабильных частиц принципиально отличается от рассмотренных выше тем, что химическая реакция, в ходе которой генерируются интермедиаты, протекает не в специфических условиях на поверхности или в объеме матрицы при предельно низких для химии температурах, а в газовой фазе вне матрицы. Это достигается воздействием на молекулы исходного вещества электрического разряда (тлеющего, микроволнового, радиочастотного), действием возбужденных атомов инертных газов, а также высокой температуры.

Из всех видов разряда наиболее часто применяют микроволновый сверхвысокочастотный (СВЧ) разряд. В условиях низкого давления в СВЧ-реакторе возникает плазма, при выходе которой из области разряда образуются в результате рекомбинации и вторичных реакций атомов разнообразные нестабильные молекулы, т. е. протекают глубокие и неселективные процессы.

Для уменьшения неселективности СВЧ-разряд осуществляют в потоке инертного газа, который затем смешивают с исходным веществом на расстоянии нескольких сантиметров от поверхности замораживания [1, 26]. Нестабильные частицы X образуются в газовой фазе за счет столкновения возбужденных атомов инертных газов (обычно аргона) с молекулами исходного вещества (ИВ):

$$Ar \xrightarrow{\text{разряд}} Ar^* \xrightarrow{\text{ИВ}} Ar + (\text{ИВ})^* \longrightarrow X \xrightarrow{\text{Матрица инертного газа}} \text{КП} \qquad (11)$$

Так, ацетилен, смешанный с аргоном, пропущенным через СВЧ-разряд, распадается с образованием радикала $\cdot C_2H$, который идентифицирован методом ИК-спектроскопии [27]. С использованием этой же методики получены ИК-спектры радикалов $\cdot CH_3$ (из CH_4) и $\cdot C_3H_3$ (из C_3H_4) [28], а также молекул тиоформальдегида $H_2C{=}S$, образующихся при столкновении метастабильных атомов аргона с молекулами CH_3SH в газовой фазе [29].

Наибольший интерес представляет методика матричной стабилизации интермедиатов, получаемых в газовой фазе термическим путем. Данные термические реакции проводят либо в равновесных условиях в эффузионных ячейках Кнудсена [2], либо в проточных высоковакуумных реакторах.

Термический эффузионный метод широко используется для испарения мономерных молекул труднолетучих неорганических соединений, а также частиц, образующихся лишь при высокой температуре, но термодинамически стабильных в равновесных условиях при давлении 10—10³ Па. В работах Маргрэйва с сотр. [30—32] описана модификации эффузионного метода с проведением в ячейке высокотемпературных химических реакций, продукты которых замораживают в матрице. Например:

$$Si(Ge) + SiX_4(GeX_4) \overset{t^\circ}{\rightleftarrows} 2\ :SiX_2(:GeX_2) \xrightarrow{\text{Матрица инертного газа}} :SiX_2(:GeX_2) \qquad (12)$$

$X = F,\ Cl,\ Br$

Таким путем были стабилизированы и охарактеризованы по ИК- и КР-спектрам кремниевые и германиевые аналоги карбенов $:SiF_2$ [30], $:SiCl_2$, $:SiBr_2$ [31], $:GeF_2$ [32] и $:GeCl_2$ [33], а также термодинамически стабильные при высоких температурах интермедиаты SiO [34].

Использование эффузионного метода в ряде случаев оказывается возможным для изучения органических конформеров, замораживаемых в матрицы из их равновесной смеси в ячейке. Эти исследования, проводимые при относительно невысоких температурах, рассмотрены в разд. 5.3.5.

Получение более сложных и более реакционноспособных частиц, например органических свободных радикалов или карбенов, в условиях термодинамического равновесия в ячейке Кнудсена практически невозможно, так как при температурах в несколько сот градусов они распадаются или рекомбинируют с образованием стабильных молекул, и концентрация промежуточных частиц в равновесной смеси становится ничтожно малой для спектроскопической идентификации.

Преодолеть трудности получения органических интермедиатов термическим способом можно сведением к минимуму вторичных реакций частиц за счет проведения реакций в высоком вакууме, т. е. в неравновесных условиях.

5.2.3. ВЫСОКОВАКУУМНЫЙ ПИРОЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Термический распад органических молекул давно нашел применение в препаративной химии, но высоковакуумный пиролиз (ВВП) как особый метод стал широко использоваться в синтетических и физико-химических исследованиях лишь в 50—60-х годах. Начиная с первых попыток получения данным методом свободных радикалов [35], число работ в этой области стремительно возрастает (см. обзоры [36—40]). Оказалось, что реакционноспособные интермедиаты (радикалы, карбены, нитрены, арины и др.) можно получать термическим методом в газовой фазе в условиях высокого вакуума (т. е. в состоянии молекулярного потока при давлении ниже 10^{-1} Па), исключая таким образом их вторичные реакции.

В отличие от процессов, осуществляемых при давлениях, близких к атмосферному, использование ВВП при 10^{-3}—10^{-1} Па приводит к тому, что молекулы пиролизуемого вещества находятся в горячей зоне не более 10^{-3}—10^{-2} с. Длина свободного пробега молекул в этих условиях сопоставима с длиной реактора (например, при давлении 10^{-1} Па она составляет около 5 см), и передача энергии происходит при столкновениях молекул с нагретыми стенками. Подбор соответствующей температуры реактора обеспечивает передачу колебательной энергии, необходимой для мономолекулярного распада исходных соединений.

В условиях высокого вакуума создается очень низкая текущая концентрация молекул в зоне пиролиза, и бимолекулярные процессы сводятся к минимуму. Поэтому образовавшиеся в результате пиролиза высокоактивные интермедиаты способны избежать вторичных реакций и сохраниться в достаточной концентрации в молекулярном пучке, выходящем из реактора. Эти частицы могут быть обнаружены и исследованы с помощью именно тех инструментальных методов, при использовании которых требуется высокий вакуум.

Изучение интермедиатов проводят как непосредственно на выходе из реактора, так и после их замораживания на охлажденной до низких температур поверхности. Для исследования в газовой фазе чаще всего применяют масс-спектрометрию, фотоэлектронную, лазерную оптическую и микроволновую спектроскопию, газовую электронографию. Отметим, что первые два метода помимо специальных задач (определения потенциалов появления и ионизации, состава и строения ионов, энергий диссоциации и энергий отдельных молекулярных орбиталей) используют и для оптимизации условий реакций, протекающих в вакуумном реакторе.

С помощью масс-спектрометрии, например, были обнаружены генерированные в вакуумном пиролизере различные карбены, радикалы [41], изомерные дегидронафталины [42]. Фотоэлектронная спектроскопия позволила определить потенциалы ионизации нестабильных в обычных условиях силаэтилена [43], силатолуола [44], селеноформальдегида [45]. Из микроволновых спектров поглощения определены дипольные моменты и геометрия нестабильных молекул сульфина [46], винилового спирта [47] и его серосодержащего аналога — $CH_2{=}CHSH$ [48], а также частицы C_3O [49]. Методом газовой электронографии установлена структура галогенсодержащих аналогов карбенов — $:GeCl_2$, $:GeBr_2$, $:SiCl_2$ и $:SiBr_2$ [50—52].

В то же время для изучения интермедиатов успешно применяют мгновенное замораживание продуктов ВВП на выходе из реактора как вместе с инертным газом при 4—20 К, так и без него при 77 К. Более простая методика замораживания с помощью жидкого азота (77 К) все же дает возможность получить ряд интересных соединений благодаря предотвращению их дальнейших превращений в зоне реакции. В отдельных случаях удается зарегистрировать нестабильные интермедиаты методом ЭПР, достаточно чувствительным к незначительной концентрации свободных радикалов, сохранившихся при конденсации без инертной матрицы [53]. Метод ИК-спектроскопии впервые применен для этой цели при 77 К [54].

Гораздо большие возможности, как было указано выше, возникают при замораживании продуктов ВВП вместе с избытком инертного газа при температурах жидкого водорода или жидкого гелия (4—20 К), т. е. при использовании метода матричной изоляции. Образующаяся на охлажденной подложке твердая матрица с включенными в ее решетку стабильными молекулами и интермедиатами совершенно устойчива при низких температурах, оптически прозрачна и может быть изучена с помощью физико-химических методов (см. разд. 5.1). Наиболее плодотворным оказалось сочетание методов высоковакуумного пиролиза и матричной ИК-спектроскопии (ВВП — МИК), впервые примененное около 15 лет назад [9, 55—58]. При этом особое значение ВПП — МИК-спектроскопия приобрела, когда выяснилось, что ее можно использовать в качестве нового мощного метода прямого изучения механизмов газофазных органических реакций [57, 58]. Весь последующий материал обзора содержит примеры матричной стабилизации реакционноспособных интермедиатов термических реакций органических соединений и их исследования различными методами, главным образом методом ВВП — МИК-спектроскопии.

На рис. 5.2 изображена схема вакуумной камеры оптического гелиевого криостата для исследования матрично-изолированных продуктов термических реакций с помощью ИК-спектроскопии. Подаваемое в проточный вакуумный пиролизер исходное вещество (А—В) диссоциирует на фрагменты А и В, которые замораживают на охлаждаемой подложке в матрице аргона и идентифицируют по ИК-спектрам.

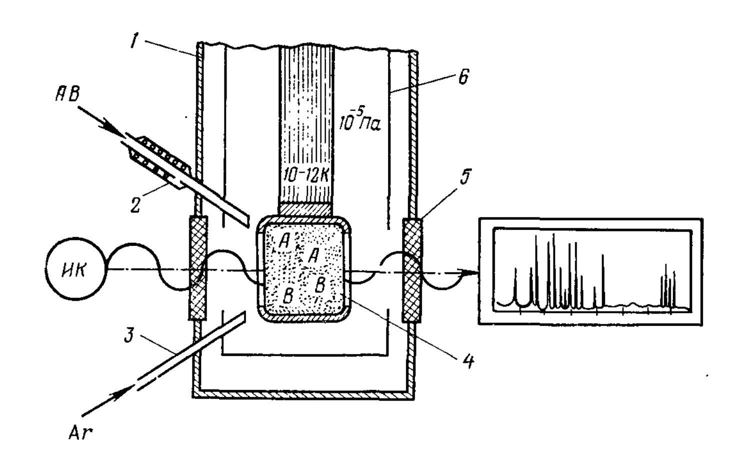


Рис. 5.2. Принципиальная схема установки для ИК-спектроскопического исследования промежуточных продуктов вакуумного пиролиза, изолированных в инертной матрице:

1 — вакуумная камера криостата; *2* — термический вакуумный реактор; *3* — линия подачи матричного газа; *4* — охлаждаемая подложка (кристалл KBr или CsI); *5* — внешние оптические окна (KBr); *6* — радиационный экран

5.3. МАТРИЧНО-ИЗОЛИРОВАННЫЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ ТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Методика ВВП, применяемая для получения и последующей матричной стабилизации интермедиатов, ограничивает круг исследуемых термических процессов реакциями мономолекулярной диссоциации. Известно, что такие реакции у органических соединений протекают по гомолитическому механизму. При этом их основными промежуточными продуктами являются свободные радикалы, карбены и различные молекулярные интермедиаты.

5.3.1. СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

После первых, отчасти неудачных попыток выявить матричный ИК-спектр метильного радикала надежные данные получены в работе [56] благодаря использованию методики вакуумного пиролиза. ИК-Спектры радикалов $\cdot CH_3$ и $\cdot CD_3$ зарегистрированы в матрицах неона среди продуктов диссоциации CH_3I, $(CH_3)_2Hg$ и соответственно CD_3I [56].

$$\mathrm{CH_3X} \xrightarrow{1200-1400\,°\mathrm{C}} \frac{\text{Матрица Ne,}}{5\ \mathrm{K}}\ \cdot\mathrm{CH_3} + \cdot\mathrm{X} \qquad (13)$$

$X = I$ или $HgCH_3$

Спектры содержали три полосы поглощения: 3162 (ν_3), 1396 (ν_4) и 617 см$^{-1}$ (ν_2), принадлежащие радикалу $\cdot CH_3$, и соответственно три полосы 2381, 1026 и 463 см$^{-1}$, относящиеся к $\cdot CD_3$. На основании расчета частот нормальных колебаний, хорошо совпавших с экспериментальными данными, определено силовое поле метильного радикала и сделан вывод о плоской структуре (симметрия D_{3h}) этой частицы.

Достаточно полный матричный ИК-спектр *трет*-бутильного радикала, содержащий 18 полос, получен при замораживании продуктов вакуумного пиролиза азоизобутана и 2-нитроизобутана [59]:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{(CH_3)_3CN{=}NC(CH_3)_3} \xrightarrow{700\,°\mathrm{C}} \\ \mathrm{(CH_3)_3CN{=}O} \xrightarrow{800\,°\mathrm{C}}\end{matrix}\right\} \frac{\text{Матрица Ar,}}{10\ \mathrm{K}}\ \cdot\mathrm{C(CH_3)_3} \qquad (14)$$

Этот спектр, по данным [59], согласуется с пирамидальной структурой радикала $(CH_3)_3C\cdot(C_{3v})$ с удлиненными связями C—H, находящимися в *транс*-положении к радикальному центру. На основании частот колебаний и неэмпирического расчета геометрии радикала авторы вычислили энтальпию его образования, причем полученное значение $H°_{обр300} = 44$ кДж/моль достаточно хорошо согласуется с результатами более ранних кинетических исследований.

ИК-Спектр свободного аллильного радикала — простейшей делокализованной π-системы с выровненными связями C—C — впервые зарегистрирован в 1982 г. в нашей лаборатории [60], а затем учеными ФРГ [11, 61] при пиролизе различных аллилсодержащих соединений:

$$\begin{matrix} \mathrm{C_3H_5X},\ X = \mathrm{Cl, Br, I, SiMe_3} \xrightarrow{t°} \\ \mathrm{CH_2{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2} \xrightarrow{t°} \\ \mathrm{C_3H_5S{-}SC_3H_5} \xrightarrow{t°} \\ p\text{-}\mathrm{C_3H_5S{-}C_6H_4{-}SC_3H_5} \xrightarrow{t°} \\ \mathrm{C_3H_5OC(O){-}C(O)OC_3H_5} \xrightarrow{t°} \end{matrix} \frac{\text{Матрица Ar, 10 K}}{}\ (\mathrm{CH_2{\cdots}CH{\cdots}CH_2})\cdot \qquad (15)$$

ИК-Спектр, содержащий 17 полос аллильного радикала, приведен на рис. 5.3 [62, 63]. Установлен и ИК-спектр дейтерированного аллильного радикала $\cdot C_3D_5$, генерированного вакуумным пиролизом 1,5-гексадиена-d_{10}. На основании изотопных сдвигов полос выполнен теоретический расчет колебательного спектра радикала $\cdot C_3H_5$ и определено силовое поле этой частицы. Значения частот валентных колебаний углеродного скелета $\nu_{as}(C \cdots C \cdots C) = 1284$ см$^{-1}$ и $\nu_s(C \cdots C \cdots C) = 1242$ см$^{-1}$ (табл. 5.1), а также силовой постоянной связи C$\cdots$C, равной

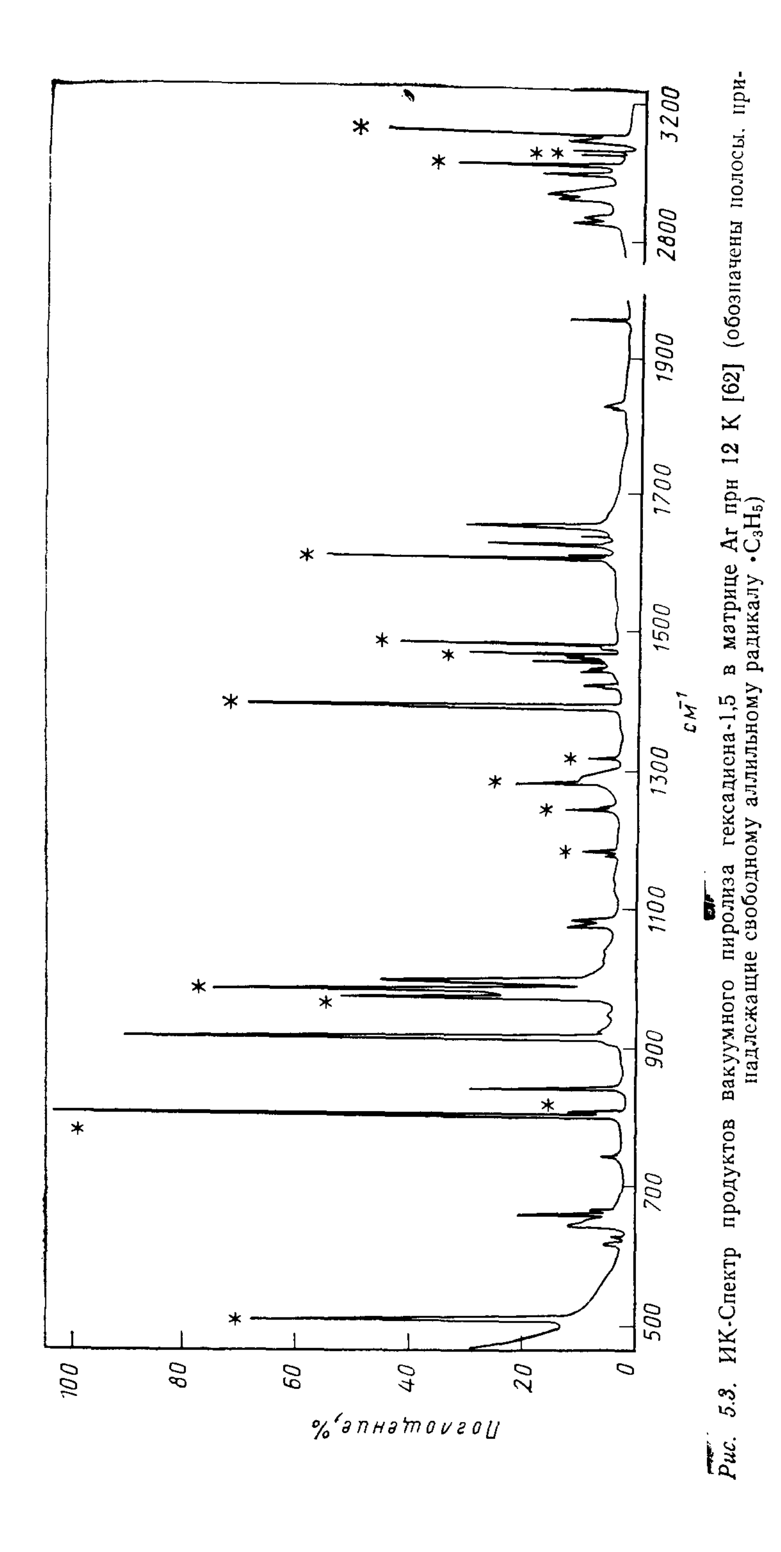


Рис. 5.3. ИК-Спектр продуктов вакуумного пиролиза гексадиена-1,5 в матрице Ar при 12 K [62] (обозначены полосы, принадлежащие свободному аллильному радикалу $\cdot C_3H_5$)

$5{,}8\cdot 10^2$ Н/м, оказались промежуточными между соответствующими значениями для ординарной (900 $см^{-1}$, $4{,}5\cdot 10^2$ Н/м) и двойной (1650 $см^{-1}$, $9{,}0\cdot 10^2$ Н/м) углерод-углеродных связей. Это указывает на значительное понижение порядка C=C-связи в аллильном радикале за счет делокализации π-электронов и выравнивания обеих C—C-связей. Тем не менее значения частот валентных колебаний C—H (ν_{CH} и ν_{CH_2}) у аллильного радикала находятся в области 3019—3107 $см^{-1}$, что характерно для олефинов.

Систематическое сопоставление колебательных спектров свободного аллильного радикала и π-аллильного лиганда, входящего в состав разнообразных металлорганических соединений, показало, что частоты плоскостных колебаний изменяются мало, а частоты неплоских колебаний существенно повышаются при переходе от свободного радикала к связанному π-лиганду [62, 63].

Галогензамещенные метильные радикалы $\cdot CCl_3$ и $\cdot CCl_2Br$ оказались в числе первых, исследованных с помощью метода вакуумного пиролиза — матричной изоляции. Их ИК-спектры зарегистрированы в аргоновой матрице при изучении продуктов пиролиза (900 °C) CCl_3Br [55], а также тригалогенметильных ртутьорганических производных [57, 58, 64—66]. Было установлено, что в газовой фазе соединения $RHgCCl_nBr_{3-n}$ диссоциируют с отщеплением как свободных радикалов $\cdot CCl_nBr_{3-n}$, так и дигалогенкарбенов:

$$RHgCCl_nBr_{3-n} \xrightarrow{t^\circ} \begin{cases} RHg\cdot + \cdot CCl_nBr_{3-n} \\ RHgCl(Br) + :CCl_{n-1}Br_{3-n} \end{cases} \quad \text{(Матрица Ar, 10—15 K)} \qquad (16)$$

$R = Ph,\ CCl_3,\ Cl;\quad n = 2{,}3$

С использованием этого подхода при исследовании вакуумного пиролиза $PhHgCClBr_2$ удалось наблюдать ИК-спектр радикала $\cdot CClBr_2$, впервые стабилизованного в матрице из газовой фазы [66]. Следует отметить, что металлорганические соединения обладают преимуществом перед многими другими источниками радикалов, поскольку они распадаются с достаточной конверсией при сравнительно низких для вакуумного пиролиза температурах (300—400 °C).

Полученные нами частоты колебаний $\cdot CCl_2Br$ и $\cdot CClBr_2$ [66] совпали с данными работы [67], где эти радикалы генерировали другим путем — реакцией в матрице атомов Li с CCl_2Br_2 и $CClBr_3$. В то же время в [64] обнаружена ошибочность отнесения автором [67] полосы 673 $см^{-1}$ к колебанию ν_1 радикала $\cdot CCl_3$. Отсутствие полосы ν_1 у радикала $\cdot CCl_3$ могло указывать на его плоскую структура (D_{3h}) или в случае неплоской структуры C_{3v} на чрезвычайно низкую интенсивность колебания ν_1 [64]. Впоследствии эта альтернатива была разре-

Таблица 5.1. Интерпретация отдельных частот колебаний аллильного радикала

№ колебания	Симметрия	Отнесение	$(CH_2 \dots CH \dots CH_2)^\bullet$			$(CD_2 \dots CD \dots CD_2)^\bullet$		
			ν, см⁻¹		Распределение потенциальной энергии, %	ν, см⁻¹		Распределение потенциальной энергии, %
			эксп.	расчет		эксп.	расчет	
1	A_1	$\nu(CH_2)$	3107	3109	99	—	2312	98
13	B_2	$\nu(CH_2)$	(3107)	3095	100	—	2303	100
2	A_1	$\nu(CH)$	3051	3056	99	2285	2263	92
14	B_2	$\nu(CH_2)$	3019	3010	99	2214	2195	92
3	A_1	$\nu(CH_2)$	(3019)	2998	99	2209	2194	95
17	B_2	$\nu_{as}(CCC)$	1284	1275	100	1263	1268	100
5	A_1	$\nu_s(CCC)$	1242	1230	$\nu_s'(38)$, $\delta_r(47)$	—	1151	$\nu_s(59)$, $\delta_r(26)$
6	A_1	$\delta_r(CH_2)$	973	970	$\delta_r(52)$, $\nu_s(44)$	—	815	$\delta_r(48)$, $\nu_s(30)$
7	A_1	$\delta(CCC)$	510	507	65	—	420	57

шена в работе по матричной ЭПР-спектроскопии [10], где установлено пирамидальное строение радикала $\bullet CCl_3$ (угол между связью C—Cl и плоскостью, перпендикулярной оси III порядка, равен 15,5±2°, что соответствует углу Cl—C—Cl, равному 113±2°). Таким образом, отсутствие полосы ν_1 в ИК-спектре $\bullet CCl_3$ объясняется ее малой интенсивностью.

При вакуумном пиролизе бензилбромида (1000 °C, 1 Па) образуется бензильный радикал, и в неоновой матрице зарегистрированы его ИК-, УФ- и ЭПР-спектры [9]. Авторы наблюдали согласие матричного УФ-спектра с электронным спектром бензильного радикала в газовой фазе. ЭПР-Спектр также соответствовал спектру данного радикала, ранее полученного фотолитически на силикагеле [68]. К сожалению, матричный ИК-спектр бензильного радикала приведен в работе [9] в сжатой форме и без указания значений частот колебаний, что затрудняет его анализ и использование.

В работах [69—73], посвященных ИК-спектроскопическому исследованию фторорганических свободных радикалов, были стабилизированы и изучены в аргоновой матрице радикалы $\bullet CF_3$, $\bullet C_2F_5$, $\bullet C_3F_7$ и *изо*-$\dot{C}_3F_7$, образующиеся в результате пиролиза в платиновом реакторе соответствующих фторированных иодалканов:

$$C_nF_{2n+1}I \xrightarrow[]{450-900\,°C} \bullet C_nF_{2n+1} + \bullet I \quad \text{(Матрица Ar, 8 K)} \qquad (17)$$

ИК-Полосы этих радикалов отнесены к нормальным колебаниям в результате сравнения со спектрами стабильных фторорганических соединений [69—72]. Исходя из симметрии C_s, авторы [73] теоретически рассчитали частоты и формы нормальных колебаний радикала $\bullet C_2F_5$, которые согласуются с экспериментальными данными. Определено также силовое поле этой частицы.

В работе [71] предпринята попытка получения посредством пиролиза $(CF_3)_3CI$ и пентафториодбензола радикалов *трет*-$\dot{C}_4F_9$ и $\dot{C}_6F_5$ с целью их последующей стабилизации в матрице. Однако в случае $(CF_3)_3CI$ авторам удалось наблюдать в матричных ИК-спектрах только полосы перфторизобутилена, а при распаде C_6F_5I — полосы CF_4, $\bullet CF_3$ и $:CF_2$, т. е продуктов деструкции ароматического ядра. Эти результаты объясняют каталитическими эффектами на поверхности платинового реактора.

Интересная работа [74] посвящена ИК-спектроскопии радикала $CF_3OO\bullet$, который удалось стабилизировать в матрице аргона. Эта частица получена в результате взаимодействия в газовой фазе трифторметильного радикала с кислородом, содержащемся в матричном газе (5—20% O_2 в аргоне):

$$CF_3I \xrightarrow[-I]{t°} \bullet CF_3 \xrightarrow{O_2} CF_3OO\bullet \quad \text{(Матрица Ar, 12 K)} \qquad (18)$$

Использование изотопов кислорода позволило авторам изучить ИК-спектры радикалов $CF_3{}^{16}O^{18}O\bullet$, $CF_3{}^{18}O^{16}O\bullet$, $CF_3{}^{18}O^{18}O\bullet$ и доказать наличие двух неэквивалентных атомов кислорода. Были выявлены 10 из 12 возможных ИК-полос в области 200—2000 см⁻¹ и проведено их отнесение к нормальным колебаниям радикала $CF_3OO\bullet$. Позднее в работе [73] осуществлен расчет частот и форм нормальных колебаний этого радикала, получено хорошее согласие с экспериментальными данными и определено силовое поле частицы.

Неудачной оказалась попытка американских исследователей [75] стабилизировать в аргоновой матрице оксирадикалы $CH_3O\bullet$, $CD_3O\bullet$ и $CF_3O\bullet$, образование которых возможно при термодиссоциации соответствующих пероксидов CH_3OOCH_3, CD_3OOCD_3 и CF_3OOCF_3, а также соединения CF_3OCl. Проведение пиролиза в никелевом реакторе большой длины (60 см при диаметре 1 мм) привело ко вторичным процессам в зоне нагревания и получению лишь стабильных конечных соединений. Основными продуктами при термораспаде CH_3OOCH_3 были CH_3OH и $H_2C{=}O$, а при распаде CD_3OOCD_3—CD_3OH и $D_2C{=}O$. Пероксид CF_3OOCF_3 диссоциировал с образованием $F_2C{=}O$ и CO_2, а единственным продуктом при пиролизе CF_3OCl был $F_2C{=}O$. Эта работа наглядно показывает, что для получения и матричной стабилизации органических свободных радикалов недопустимо большое время контакта в зоне нагревания, поскольку в этом случае не удается сохранить продукты первичных реакций из-за неизбежности межмолекулярных столкновений.

Карбены, имеющие на своих внешних электронных оболочках два свободных электрона (спаренных или неспаренных), являются, пожалуй, наиболее реакционноспособными из органических интермедиатов. Сравнительно небольшие размеры простейшего карбена — метилена обеспечивают ему определенную подвижность даже в замороженных инертных матрицах, что приводит к протеканию реакции димеризации. Поэтому неудивительно, что до сих пор отсутствуют надежные данные по матричной ИК-спектроскопии $:CH_2$. Все попытки создать различными методами (в том числе и пиролитическими) достаточную концентрацию этой частицы в матрицах оканчивались неудачно [4, 5]. Лишь в 1981 г. Ли и Пиментэлу [76] удалось наблюдать среди продуктов фотолиза диазометана полосы при 1115 $см^{-1}$ (Ar-матрица) и 1109 $см^{-1}$ (Xe-матрица), которые авторы отнесли к деформационному колебанию ν_2 метилена в основном триплетном состоянии.

Тем не менее ряд замещенных карбенов, главным образом дигалогенкарбенов, полученных пиролитически, успешно изучен методом матричной ИК-спектроскопии. Так, при вакуумном пиролизе тетрафторэтилена (1300 °С) среди продуктов реакции, замороженных в неоновой матрице, выявлен дифторкарбен [69]. Из четырех полос, наблюдавшихся в его ИК-спектре, три полосы — при 1220, 1104 и 664 $см^{-1}$ — были отнесены [69] к основным колебаниям $:CF_2$ — ν_3, ν_1 и ν_2 соответственно, а четвертая полоса при 2308 $см^{-1}$ оказалась комбинационной ($\nu_3 + \nu_1$).

Выше отмечалось, что при изучении механизма термической диссоциации тригалогенметильных производных ртути обнаружены в матрицах аргона свободные радикалы $\cdot CCl_3$, $\cdot CCl_2Br$ и $\cdot CClBr_2$ [57, 58, 64, 65]. Однако при этом было показано, что основным направлением термораспада в вакууме соединений $RHgCCl_3$ (R=Ph, CCl_3, Cl) является элиминирование дихлоркарбена, ИК-спектр которого и был зарегистрирован в аргоновой матрице:

$$RHgCCl_3 \xrightarrow{250-500\,°C} \left| \begin{array}{l} \xrightarrow{\text{Матрица Ar, 15 K}} :CCl_2 + RHgCl \\ \rightarrow \cdot CCl_3 + RHg\cdot \end{array} \right. \qquad (19)$$

R = Ph, CCl_3, Cl

Преимущественно карбеновое направление этой реакции объясняется координацией в переходном состоянии одного из атомов хлора с атомом ртути. Такой вывод подтверждается относительным увеличением выхода трихлорметильных радикалов по сравнению с выходом дихлоркарбена при повышении температуры пиролиза от 250 до 500 °С (рис. 5.4), что свиде-

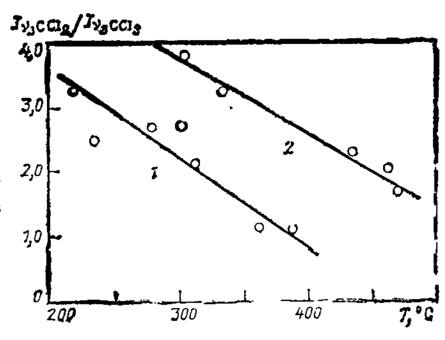


Рис. 5.4. Температурная зависимость относительного выхода карбена $:CCl_2$ и радикала $\cdot CCl_3$ при пиролизе $PhHgCCl_3$ (*1*) и $Cl_3CHgCCl_3$ (*2*), определенного по соотношению интенсивностей *I* полос ν_3 CCl_2 и ν_3 CCl_3

тельствует об ослаблении указанной внутримолекулярной координации [57, 58, 65].

Еще более селективное образование $:CCl_2$ наблюдается при пиролизе $PhHgCCl_2Br$ [66], в молекуле которого в переходном состоянии координационная связь Br — — →Hg более прочна, чем Cl — — →Hg.

При вакуумном пиролизе другого тригалогенметильного производного ртути $PhHgCClBr_2$ [66] стабилизирован в матрице хлорбромкарбен:

$$PhHgCClBr_2 \xrightarrow{250-450\,°C} \left| \begin{array}{l} \xrightarrow{\text{Матрица Ar, 15 K}} :CClBr + PhHgBr \\ \rightarrow \cdot CClBr_2 + PhHg\cdot \end{array} \right. \qquad (20)$$

За счет высокой селективности реакции (20), протекающей с преимущественным образованием $:CClBr$, удалось зарегистрировать ИК-спектр этого карбена (рис. 5.5), в котором присутствуют полосы $\nu(C-^{35}Cl)$ при 743,95 $см^{-1}$, $\nu(C-^{37}Cl)$ при 739,5 $см^{-1}$ и ν(C—Br) при 611,4 $см^{-1}$ [66]. Отметим, что наиболее интенсивная полоса $:CClBr$ при 743,9 $см^{-1}$ обнаружена впервые; в приведенных ранее спектрах она была закрыта интенсивными полосами продуктов взаимодействия атомов Li с $CBrCl_3$ и CBr_3Cl [77].

Стабилизированные в матрицах дигалогенкарбены, а также их аналоги получены при термической диссоциации в вакууме и других галогенсодержащих соединений. Так, исследование вакуумного пиролиза гексагалогенэтанов и их кремниевых и германиевых аналогов X_3Y-ZX_3 (X=Cl или Br; Y, Z=C, Si, Ge) [3, 78—80] показало, что соединения Cl_3CSiCl_3 и Cl_3CGeCl_3 диссоциируют при температурах 500—1000 °С с образованием $:CCl_2$ и соответственно $SiCl_4$ или $GeCl_4$ [78], а пиролиз Si_2Cl_6 приводит к $SiCl_4$ и кремниевому аналогу дихлоркарбена $:SiCl_2$ [80]:

$$Cl_3Y-ZCl_3 \xrightarrow[\text{Матрица Ar, 15 K}]{t} :YCl_2 + ZCl_4 \qquad (21)$$

Y = C или Si; Z = Si или Ge

Склонность данных соединений к карбенному распаду объясняется возникновением в переходном состоянии внутримолекулярной координации

$$X_2Y—ZX_3 \text{ (с мостиковым X)}$$

в результате взаимодействия вакантных d-орбиталей атомов Si или Ge и неподеленных пар галогена X.

Кроме того, матричная изоляция продуктов вакуумного пиролиза гексагалогенэтанов C_2Cl_6 и C_2Br_6 (атомы углерода не имеют вакантных орбиталей) показывает, что их диссоциация приводит преимущественно к образованию свободных радикалов $\cdot CCl_3$ и $\cdot CBr_3$ [78]. Если же распад проводили в реакторе со стенками из молибдена или покрытыми пиролитическим углем, то в результате каталитического эффекта наблюдалось образование тетрагалогенэтилена:

$$X_3C—CX_3 \xrightarrow{t^\circ} \begin{cases} \xrightarrow{Mo\ (C)} C_2X_4 + X_2 \\ \longrightarrow 2\cdot CX_3 \end{cases} \quad \frac{\text{Матрица Ar,}}{15\ K} \qquad (22)$$

X = Cl или Br

В последнее время авторы [81] сообщили, что еще один кремниевый аналог карбенов — диметилсилилен $:SiMe_2$ впервые стабилизирован из газовой фазы. Этот вывод сделан на основании наблюдения УФ-полосы с максимумом при 460 мм и слабой ИК-полосы при 1220 $см^{-1}$ при изучении матрично-изолированных продуктов термораспада соединений $Me_3SiSi(OMe)Me_2$ и $Me_2(MeO)SiSi(MeO)Me_2$ [81]. Однако каких-либо других ИК-полос $:SiMe_2$ и, в частности, его наиболее интенсивной полосы 806 $см^{-1}$, приведенной в [82], авторы [81] не обнаружили.

Недавно стабилизированы в матрице и изучены ИК-спектроскопически оловянные аналоги карбенов — станнилены $:Sn(CH_3)_2$ и $:Sn(CD_3)_2$, полученные термодеструкцией циклических гексамеров или диссоциацией $(CH_3)_2SnH_2$ в смеси с аргоном в микроволновом разряде [83]:

$$\begin{matrix} & & (SnMe_2)_6 \xrightarrow{130\ ^\circ C} & \\ Me_2SnH_2 & \xrightarrow{Ar^*} & Me_2SnH_2^* \longrightarrow & :SnMe_2 \end{matrix} \quad \frac{\text{Матрица Ar,}}{5\ K} \qquad (23)$$

Неэмпирический квантовохимический расчет колебательного спектра $:SnMe_2$, а также его сопоставление с результатами эксперимента позволили отнести наблюдавшиеся ИК-полосы к нормальным колебаниям частицы.

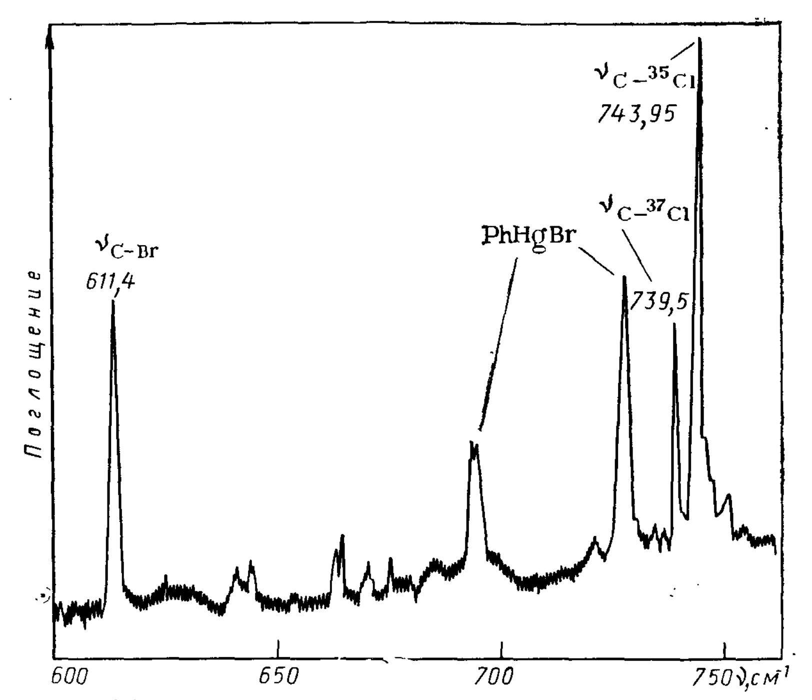


Рис. 5.5. ИК-Спектр продуктов вакуумного пиролиза $PhHgCClBr_2$ в матрице Ar при 15 K [66] (указаны частоты валентных колебаний бромхлоркарбена :CBrCl)

Необходимо отметить, что аналогичные диметилкарбен и диметилгермилен пока не стабилизированы в матрице из газовой фазы, вероятно, из-за более высокой активности и способности к изомеризации. Известно, в частности, что алкилкарбены легко изомеризуются в олефины, например MeHC: в C_2H_4 и Me_2C: в $MeCH{=}CH_2$ [84]. Эксперименты по матричной стабилизации продуктов вакуумного пиролиза диазосоединения Me_3SiCHN_2 [63, 85] и диазирина $(CF_3)_2CN_2$ [86] показали, что образующиеся карбены Me_3SiHC: и $(CF_3)_2C$: с высокой скоростью изомеризуются соответственно в силаэтилен $Me_2Si{=}CHMe$ [63, 85] и $CF_3CF{=}CF_2$ [86], которые и были обнаружены по матричным спектрам. Исходя из времени, необходимого для конденсации частицы на холодную подложку после выхода из зоны пиролиза в типичных условиях эксперимента, можно полагать, что карбен-олефиновая изомеризация протекает быстрее, чем за 10^{-6}—10^{-5} с.

Матричная изоляция карбенов, как и других промежуточных продуктов, позволяет не только установить механизм ряда реакций термической диссоциации, но и использовать полученные спектры для выводов об особенностях строения этих нестабильных частиц. Примеры такого анализа приводятся в дан-

ном обзоре при последовательном обсуждении исследовании конкретных частиц. Отдельно эти возможности можно проиллюстрировать на примере симметричных карбенов $:CX_2$ и их элементоорганических аналогов.

Интерпретация колебательных спектров карбенов $:CX_2$ достаточно проста, поскольку трехатомные частицы с симметрией C_{2v} обладают лишь антисимметричным ν_3 и симметричным ν_1 валентными колебаниями и деформационным колебанием ν_2. При этом значение валентного угла XCX (α) зависит от частоты колебания ν_3 и массы атомов X и C: $\sin(\alpha/2)=f(m_C, m_X, \nu_3)$.

Таким образом, при наличии экспериментальных данных по частотам определенных колебаний изотопных модификаций карбена $:CX_2$ можно вычислить угол α. Так, для дихлоркарбена из расщепления ИК-полосы ν_3 $4{,}0\pm0{,}2$ см$^{-1}$, обусловленного природным содержанием изотопов ^{35}C и ^{37}C, получено значение угла ClCCl $106\pm5°$ [79]. Частоты колебаний изотопных модификаций $^{28}Si^{35}Cl_2$, $^{28}Si^{37}Cl_2$ и $^{30}Si^{35}Cl_2$ использованы для определения угла ClSiCl у дихлорсилилена ($102\pm5°$) [79].

Теоретически рассчитанный колебательный спектр более сложного станнилена $:SnMe_2$ наилучшим образом согласуется с экспериментально полученным при использовании в расчете следующих геометрических параметров этой частицы: $\angle CSnC = 95{,}3°$, $r(Sn—C)=220$ пм [83]. В отсутствие других структурных исследований $:SnMe_2$ данные значения можно рассматривать как основу для дальнейшего уточнения.

Колебательные расчеты на основе экспериментальных данных дают также возможность определить силовые постоянные, т. е. получить характеристики химической связи в молекулах. Например, с помощью колебательных расчетов дихлоркарбена и его аналогов установлено, что при переходе от $:CCl_2$ к $:SiCl_2$ [3, 79] и далее к $:GeCl_2$ [87] наблюдается последовательное уменьшение валентного угла α от 106 ($:CCl_2$) до 99° ($:GeCl_2$) и снижение валентно-силовой постоянной F_r от $3{,}0\cdot10^2$ до $2{,}1\cdot10^2$ Н/м [87]. Сопоставление значений F_r для данных частиц и для ординарных связей соответствующих тетрагалогенидов показывает, что порядок химических связей элемент — галоген у карбенов меньше единицы, т. е. неподеленные электронные пары атомов галогенов не принимают участия в двоесвязывании с карбенным центром:

$:MCl_2$	$:CCl_2$	$:SiCl_2$	$:GeCl_2$
$F_{M-Cl}\cdot10^{-2}$, Н/м	3,0	2,3	2,1
MCl_4	CCl_4	$SiCl_4$	$GeCl_4$
$F_{M-Cl}\cdot10^{-2}$, Н/м	3,2	2,8	2,4—2,7

5.3.3. ИНТЕРМЕДИАТЫ С КРАТНОЙ СВЯЗЬЮ КРЕМНИЙ—УГЛЕРОД

Силаолефины — реакционноспособные интермедиаты с кратной связью углерода — кремний, сходные по своей химической активности со свободными радикалами и карбенами, были практически неизвестны еще двадцать лет назад. Предположения об участии первого такого интермедиата $Me_2Si{=}CH_2$ в пиролизе 1,1-диметил-1-силациклобутана [88] были впоследствии подкреплены изучением кинетики процесса (24) и реакций химического перехвата [89]:

$$\text{(силациклобутан)}\,SiMe_2 \xrightarrow[-C_2H_4]{t°} Me_2Si{=}CH_2 \longrightarrow \text{(цикло-}Me_2Si\text{—}SiMe_2\text{)} \qquad (24)$$

В 1972 г. Бартон и Макинтош [90] попытались стабилизировать промежуточные продукты реакции (24) без инертной матрицы при 77 К и приписали $Me_2Si{=}CH_2$ ИК-полосу при 1407 см$^{-1}$. Однако позднее этот вывод был признан ошибочным в [91], а затем самими авторами [92].

Лишь применение метода изоляции интермедиатов в матрицах инертных газов при гелиевых температурах позволило Мальцеву, Хабашеску и Нефедову в 1976 г. впервые осуществить стабилизацию $Me_2Si{=}CH_2$ [91]. В ИК-спектрах продуктов термической диссоциации двух различных силациклобутанов были обнаружены шесть наиболее интенсивных полос этого интермедиата с новым типом кратной связи Si=C (рис. 5.6) [91, 93, 94]:

$$\left.\begin{array}{l}\text{(силациклобутан)}\,SiMe_2 \xrightarrow[-C_2H_4]{750\ °C} \\ Me\text{—(силациклобутан)}\,SiMe_2 \xrightarrow[-C_3H_6]{800\ °C}\end{array}\right\} \longrightarrow Me_2Si{=}CH_2 \;\; \left(\frac{\text{Матрица Ar,}}{10\ K}\right) \qquad (25)$$

Эти работы положили начало интенсивным исследованиям матрично-изолированных молекул со связью Si=C, которые в большинстве случаев получены в газовой фазе путем термических реакций. В частности, в нашей лаборатории был стабилизирован и изучен ИК-спектроскопически ряд изотопозамещенных 1,1-диметил-1-силаэтиленов $(CD_3)_2Si{=}CH_2$ [95—97], $CD_3Si(Me){=}CH_2$ [95, 96, 98], а также $Me_2Si{=}CD_2$ и $(CD_3)_2Si{=}CD_2$ [99, 100].

Аналогичный подход к стабилизации $Me_2Si{=}CH_2$ из продуктов термических реакций (25), а также его дейтероаналога $(CD_3)_2Si{=}CH_2$ был использован другой группой советских исследователей [89, 101]. Сопоставление экспериментального и расчетного изотопного сдвига частот $Me_2Si{=}CH_2$ позволило авторам [95—97] отнести к валентному колебанию Si=C-связи ИК-полосу при 1003 см$^{-1}$. Повышенное значение этой частоты, а также силовой постоянной $F_{Si=C}=5{,}6\cdot10^2$ Н/м доказывает существенную кратность данной связи по сравнению с ординарной Si—C-связью ($\nu_{Si-C}=650$—750 см$^{-1}$, $F_{Si-C}=3{,}5\cdot10^2$ Н/м). Одновременно такое же отнесение сделано в работах [89, 101, 102].

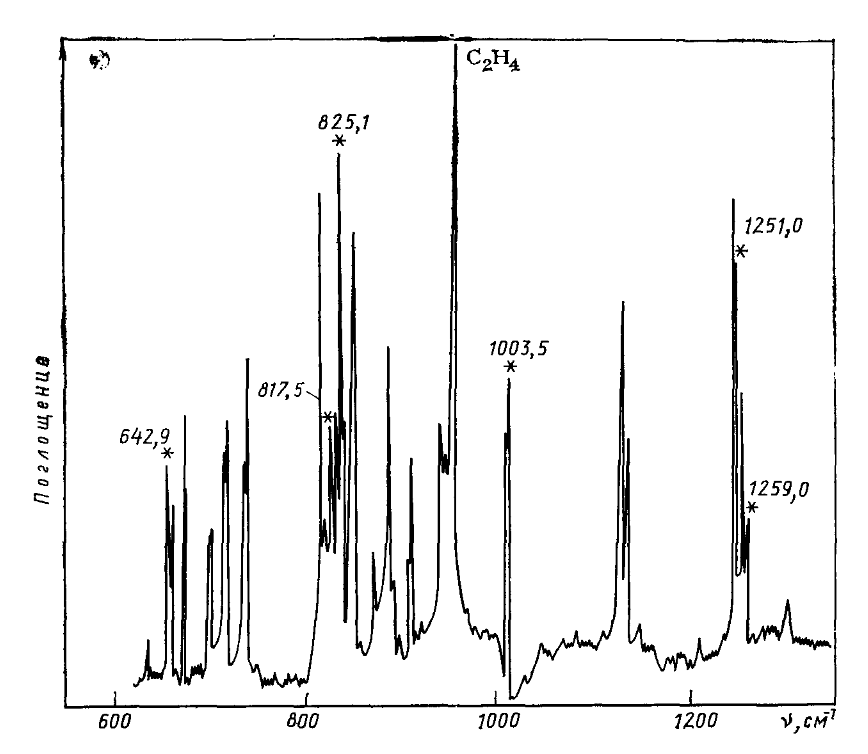


Рис. 5.6. ИК-Спектр продуктов вакуумного пиролиза 1,1-диметил-1-силациклобутана в матрице Ar при 10 К [97] (обозначены полосы, принадлежащие молекуле $Me_2Si{=}CH_2$ с кратной связью $Si{=}C$)

В 1979 г. была предпринята первая попытка стабилизировать в матрице аргона силаолефины $H_2Si{=}CH_2$ и $Cl_2Si{=}CH_2$, не содержащие у атома кремния многоатомных заместителей [103]. Однако оказалось, что исходные соединения — силациклобутан и 1,1-дихлорсилациклобутан — при температурах 700—800 °С подвергаются глубокой деструкции с образованием низкомолекулярных углеводородов (CH_4, C_2H_2, C_2H_4 и др.), а также $:SiCl_2$ (в случае второго соединения), очевидно, из-за меньшей термической устойчивости $H_2Si{=}CH_2$ и $Cl_2Si{=}CH_2$ по сравнению с $Me_2Si{=}CH_2$. В связи с этим необоснованными представляются утверждения [104] о том, что при пиролизе соответствующих силациклобутанов удается стабилизировать различные силаэтилены (в том числе $H_2Si{=}CH_2$) даже при температуре жидкого азота (77 К) без применения инертных матриц. Эти выводы не подтверждаются более поздними исследованиями [97, 105, 106].

Тем не менее силаэтилены $R_2Si{=}CH_2$ (R=H, D, Cl, Me) были стабилизированы в Ar-матрицах при 10 К [81, 105—107] при пиролизе 6-силабицикло[2,2,2]октадиенов-2,5 (I), которые

в отличие от силациклобутанов распадаются при более низких температурах (около 500 °С):

$$\text{I} \xrightarrow{420-650\,°C} R_2Si{=}CH_2 + C_6H_4(CF_3)_2 \quad \text{(Матрица Ar, 10 К)} \qquad (26)$$

R = H, D, Cl, Me

Для полученных этим способом силаэтиленов $H_2Si{=}CH_2$, $D_2Si{=}CH_2$, $Cl_2Si{=}CH_2$ и $CH_3SiH{=}CH_2$ были приведены значения волновых чисел и УФ-полос. Интерпретация экспериментальных данных работы [105] и отнесение значений частот к нормальным колебаниям силаэтиленов $H_2Si{=}CH_2$, $D_2Si{=}CH_2$ и $Cl_2Si{=}CH_2$ осуществлены недавно на основе теоретического расчета колебательных спектров этих молекул [108]. В частности, установлено, что частоты валентного колебания связи кремний — углерод лежат вблизи 1000 $см^{-1}$ ($H_2Si{=}CH_2$ 985 $см^{-1}$, $D_2Si{=}CH_2$ 952 $см^{-1}$, $Cl_2Si{=}CH_2$ 1008 $см^{-1}$). Эти выводы подтверждены позднее в работе [106].

Полученные таким образом матричные ИК-спектры различных силаэтиленов являются их важными аналитическими характеристиками и позволяют обнаруживать эти интермедиаты в очень сложных реакционных смесях. Так, в работе [109] частоты колебаний $Me_2Si{=}CH_2$ использованы при изучении механизма термораспада аллилтриметилсилана. Методами матричной ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии было установлено, что $AllSiMe_3$ распадается одновременно по двум направлениям: с одной стороны, с образованием пропилена и $Me_2Si{=}CH_2$, а с другой — гомолитически на свободные аллильный (см. разд. 5.3.1) и триметилсилильный радикалы. При этом силаэтилен и аллильный радикал были стабилизированы и идентифицированы в матрице, а для радикала $\cdot SiMe_3$, не стабильного в условиях пиролиза, зафиксированы продукты его распада:

$$AllSiMe_3 \xrightarrow{900\,°C} \begin{cases} C_3H_6 + Me_2Si{=}CH_2 \\ \cdot C_3H_5 + [\cdot SiMe_3] \rightarrow \cdot CH_3,\ CH_4,\ C_2H_2,\ C_2H_4,\ Si \end{cases} \quad \text{(Матрица Ar, 12 К)} \qquad (27)$$

ИК-Спектр еще одного представителя гомологического ряда силаэтиленов — триметилсилаэтилена $Me_2Si{=}CHMe$ — зарегистрирован при стабилизации в матрице продуктов вакуумного пиролиза триметилсилилдиазометана [85]. Образование $Me_2Si{=}CHMe$ происходит в результате быстрой изомеризации первичного продукта пиролиза — возбужденного синглетного

триметилсилилкарбена (основное состояние этого карбена — триплетное [110]):

$$Me_3SiCHN_2 \xrightarrow[-N_2]{t^\circ} [Me_3Si—\ddot{C}H]^S \xrightarrow{\text{Матрица Ar, 10 K}} Me_2Si{=}CHMe$$

$$\downarrow \text{He, } 10^5 \text{ Па} \qquad (28)$$

$$[Me_3Si—\dot{C}H]^T \longrightarrow Me_3SiCH{=}CHSiMe_3$$

При разбавлении реакционной смеси инертным газом (гелием) вследствие межмолекулярных столкновений и снятия электронного возбуждения протекает синглет-триплетная конверсия, в результате которой образуются конечные продукты формальной димеризации триплетного карбена [см. схему (28)].

Если силаэтилены в настоящее время можно считать довольно изученными интермедиатами, то более сложные молекулы с кратной связью кремний — углерод еще мало исследованы. В работе [111] была предпринята попытка получить и стабилизировать в матрице 1,1-диметил-1-силабутадиен-1,3, который может образоваться в результате пиролиза диаллилдиметилсилана. Однако в матричных ИК-спектрах продуктов термораспада All_2SiMe_2 при температурах 750—800 °С обнаружены полосы лишь двух стабильных конечных продуктов — пропилена и 1,1-диметилсилациклобутена-2:

$$All_2SiMe_2 \xrightarrow[-C_3H_6]{t^\circ} [Me_2Si{=}CHCH{=}CH_2] \xrightarrow{750—800\,^\circ C,\ \text{Матрица Ar, 10 K}} \text{1,1-диметилсилациклобутен-2 } (SiMe_2) \qquad (29)$$

$$\text{1,1-диметилсилациклобутен-2} \xrightarrow{>800\,^\circ C} [Me_2Si{=}CHCH{=}CH_2]$$

$$[Me_2Si{=}CHCH{=}CH_2] \xrightarrow{>800\,^\circ C} CH_4,\ C_2H_2,\ C_2H_4,\ C_3H_4,\ Si$$

При температурах выше 800 °С при пиролизе как All_2SiMe_2, так и $\overline{CH_2CH{=}CHSiMe_2}$ в спектрах продуктов наблюдались низкомолекулярные углеводороды — метан, ацетилен, этилен и метилацетилен, для которых сравнение относительных интенсивностей ИК-полос указывает на вероятное промежуточное образование в этих реакциях 1,1-диметил-1-силабутадиена-1,3. Очевидно, данный интермедиат ниже 800 °С с высокой скоростью изомеризуется в 1,1-диметилсилациклобутен-2, а выше 800 °С термически нестабилен и распадается на указанные низкомолекулярные продукты [111].

Исследованию соединений, содержащих ненасыщенную связь кремний — углерод в силагексатриеновом кольце, посвящены работы [12, 13, 112, 113]. На основании идентичности полученных матричных спектров продуктов при термическом распаде различных соединений-предшественников {1-силациклогексадиена-2,5 (II) [12, 13], 1-ацетокси-1-силациклогексадиена-2,4 (IIIa) [12, 112] и 1-аллил-1-силациклогексадиена-2,4 (IIIб) [12, 112]}, а также исходя из состава элиминируемых молекул (H_2, CH_3COOH и $CH_3CH{=}CH_2$ соответственно) был сделан вывод о принадлежности этих спектров силабензолу. Из соединения, аналогичного (IIIб) — 1-метил-1-аллил-1-силациклогексадиена-2,4 (IIIв), был генерирован силатолуол [13]:

$$\text{III а—в (Si(R)(R'))} \xrightarrow[-R'H]{t^\circ} \text{силабензол (Si–R)} \xleftarrow[-H_2]{t^\circ} \text{II (SiH}_2) \qquad \text{Матрица Ar, 10 K} \qquad (30)$$

а: $R = H,\ R' = CH_3C(O)—O$; б: $R = H,\ R' = CH_2CH{=}CH_2$;
в: $R = Me,\ R' = CH_2CH{=}CH_2$

К сожалению, авторы [12, 13, 112, 113] не интерпретировали полученные колебательные спектры силабензола и силатолуола, хотя большой интерес представляет изменение их частот колебаний по сравнению с частотами бензола и толуола. При анализе УФ-спектров силабензола и силатолуола выявлено смещение их полос в длинноволновую область относительно полос бензола [12, 13]. Такие батохромные сдвиги характерны и для других ароматических гетероциклов, например для фосфа-, арса- и стибабензолов, по сравнению с пиридином. В общем, УФ-спектры силабензола и силатолуола согласуются с включением атома кремния в циклическую ароматическую систему.

Установлено [12, 112], что при УФ-облучении ($\lambda > 320$ нм) силабензола, стабилизированного в матрице, его ИК-полосы исчезают и появляются полосы, принадлежащие другой, также нестабильной молекуле, предположительно силабензолу Дьюара:

$$\text{силабензол (Si–H)} \underset{\lambda > 240\text{нм}}{\overset{\lambda > 320\text{нм}}{\rightleftarrows}} \text{силабензол Дьюара (Si–H)} \qquad (31)$$

Такое предположение не лишено оснований, поскольку sp^3-гибридизация атома кремния предпочтительнее sp^2-гибридизации и благоприятствует устойчивости силабензола Дьюара. Кроме того, согласно расчетам [12], различие в энергиях между моноциклической и бициклической структурами понижается

при переходе от C_6H_6 к силабензолу C_5SiH_6 с 314 до 125 кДж/ /моль.

Изучение стабилизации интермедиатов с кратной связью атома кремния с кислородом, серой или азотом только начинается. В работе [114] была предпринята попытка получить диметилсилатион $Me_2Si{=}S$, однако в матричных ИК-спектрах продуктов высоковакуумного пиролиза гексаметилциклотрисилтиана (IV) удалось наблюдать лишь циклодимер диметилсилатиона — тетраметилциклодисилтиан (V) [схема (32)]. При термической диссоциации 3,3-диметил-3-силатиетана (VI) по ИК-спектрам были идентифицированы 1,1-диметил-1-силаэтилен ($Me_2Si{=}CH_2$), тиоформальдегид ($H_2C{=}S$) и указанный димер (V) [114]. Полос, принадлежащих силатиону, не было обнаружено. Авторами предложена схема превращений, протекающих в реакторе:

$$\text{IV} \xrightarrow[-\text{V}]{t^\circ} [Me_2Si{=}S] \longrightarrow \text{V} \quad (\text{Матрица Ar, 10 K}) \qquad (32)$$

$$\text{VI} \xrightarrow{t^\circ} \left\{\begin{matrix} Me_2Si{=}CH_2 \\ H_2C{=}S \end{matrix}\right\} \longrightarrow [\text{VI}] \quad (\text{Матрица Ar, 10 K})$$

Нойман с сотр. [115] зарегистрировали в матрицах аргона и азота ИК- и КР-спектры нестабильной молекулы со связью $Ge{=}Ge$ — тетраметилдигермаэтилена $Me_2Ge{=}GeMe_2$ (дигермена), полученного по реакции

$$\xrightarrow[-\text{1,4-дифенилнафталин}]{140\text{–}200\,^\circ C} Me_2Ge{=}GeMe_2 \quad (\text{Матрица Ar или } N_2\text{, 5K}) \qquad (33)$$

Колебание кратной связи $Ge{=}Ge$ в этом интермедиате неактивно в ИК-спектрах, и его частота 404 $см^{-1}$, определенная из КР-спектра, значительно выше частоты ординарной связи ($\nu_{Ge-Ge}=270\div300$ $см^{-1}$).

Таким образом, матричная изоляция продуктов высоковакуумного пиролиза является перспективным методом стабилизации интермедиатов с кратными связями нового типа $C{=}Si$ и т. п. Однако число исследований подобных частиц к настоящему времени невелико.

5.3.4. ДРУГИЕ НЕСТАБИЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

С помощью матричной изоляции продуктов термического распада органических соединений изучены и другие нестабильные молекулы, обладающие высокой реакционной способностью в результате наличия в структуре напряженных малых циклов, кумулированных кратных связей и других подобных фрагментов. При конденсации таких молекул из газовой фазы без разбавления инертным газом они в большинстве случаев вступают во вторичные реакции (димеризации, полимеризация и т. п.). Таким образом, по своей химической активности эти интермедиаты сходны с карбенами и свободными радикалами. Изоляция в матрицах инертных газов позволяет доказать их существование, изучить спектры и строение.

В 1975 г. Джейкокс и Миллигэн [29] зарегистрировали в матрицах аргона и азота ИК-спектр нестабильного в обычных условиях тиоформальдегида $H_2C{=}S$, используя для генерации этой молекулы высоковакуумный термолиз (500—700 °C) *сим*-тритиана VII или диметилдисульфида, а также фотолитическое разложение в матрице CH_3SH или смеси метана с H_2S:

$$\text{VII} \xrightarrow{t^\circ} H_2C{=}S \xleftarrow{h\nu} MeSH; \quad MeS{-}SMe \xrightarrow{t^\circ} H_2C{=}S \xleftarrow{h\nu} CH_4 + H_2S \quad (\text{Матрица Ar или } N_2) \qquad (34)$$

Авторами [29] предложена интерпретация ИК-полос тиоформальдегида, две из которых — 993 и 1063 $см^{-1}$ — на основании данных по ИК-спектрам изотопозамещенных молекул отнесены соответственно к неплоскому деформационному колебанию группы CH_2 и валентному колебанию связи $C{=}S$.

Большой интерес представляет стабилизация в инертных матрицах молекул с кумулированными или сопряженными кратными связями, в том числе связями с атомами кислорода, серы и селена. Так, высокореакционная молекула сульфина $H_2C{=}S{=}O$ обнаружена ИК-спектроскопически в аргоновой матрице при 18 К среди продуктов вакуумного пиролиза S-оксида 1,3-дитиетана VIII или аллилметилсульфоксида при 350 °C [116]:

$$All{-}S(Me){=}O \xrightarrow[-C_3H_6]{350\,^\circ C} H_2C{=}S{=}O \xleftarrow[-H_2C{=}S]{350\,^\circ C} \text{VIII} \quad (\text{Матрица Ar, 18 K}) \qquad (35)$$

Все девять частот колебаний линейной молекулы $H_2C{=}S{=}O$ выявлены сравнением спектров, полученных этими двумя способами, а также путем анализа изменений в спектрах при

отогреве матрицы. Предложено отнесение частот к нормальным колебаниям и определено силовое поле молекулы сульфина.

Комплексный подход применен в работе [117] при изучении нестабильной молекулы дицианокетена, образующегося в процессе вакуумного пиролиза алкилдицианоацетатов:

$$\mathrm{ROC(O)CH(CN)_2} \xrightarrow[-\mathrm{ROH}]{t^\circ} \underset{\text{Матрица Ar, 10 K}}{\mathrm{(NC)_2C{=}C{=}O}} \quad (36)$$

$R = Me$, Et

Методом масс-спектрометрии были подобраны оптимальные температурные условия (500 °C) разложения эфиров, а на следующем этапе продукты высоковакуумного пиролиза конденсировали в матрице аргона и изучали с помощью ИК-спектроскопии. В результате был получен матричный спектр дицианокетена, в котором полоса при 2175 $см^{-1}$ отнесена [117] к антисимметричному валентному колебанию C=C=O, а полосы при 2251 и 2246 $см^{-1}$ — к валентным колебаниям $\nu_{C\equiv N}$.

Высоковакуумный термолиз 1,4-бисаллилтиобензола IXa и 1-аллилокси-4-аллилтиобензола IXб приводит к образованию нестабильных *п*-дитиобензохинона Xa и *п*-монотиобензохинона Xб, которые стабилизированы в матрице аргона при 10 К [61]:

$$\underset{\text{IXa, б}}{C_3H_5X{-}C_6H_4{-}SC_3H_5} \xrightarrow[-2\,\cdot C_3H_5]{750\,^\circ C,\ 10^{-2}\ Па} \underset{\text{Xa, б}}{X{=}C_6H_4{=}S} \quad (37)$$

Матрица Ar, 10 K

а: X = S
б: X = O

На первом этапе исследования эти интермедиаты идентифицированы в газовой фазе с помощью фотоэлектронной спектроскопии. Данная работа является удачным примером оптимизации с помощью метода ФЭС условий термического разложения исходных соединений для матричных исследований.

Одна из недавних работ [118] посвящена стабилизации в матрице представителя класса селенокумуленов — пропадиенселона $CH_2{=}C{=}C{=}Se$ при термическом распаде в высоком вакууме (700 °C) циклопентено-1,2,3-селенодиазола XI:

Матрица Ar, 12 X

$$\mathrm{XI} \xrightarrow[-N_2,\ -C_2H_4]{700\,^\circ C} CH_2{=}C{=}C{=}Se \xrightarrow{h\nu\ (\alpha>220\ нм)} \underset{\text{XIII}}{CH{\equiv}CCH{=}Se} \quad (38)$$

$$\mathrm{XI} \xrightarrow[-N_2]{500\,^\circ C} \underset{\text{XII}}{\text{(циклобутилиден)}{=}C{=}Se} \xrightarrow{-C_2H_4} CH_2{=}C{=}C{=}Se$$

Образование пропадиенселона могло происходить в результате отщепления этилена от промежуточного селенокетена XII, который зарегистрирован ($\nu_{C=C=Se} = 1746$ $см^{-1}$) среди продуктов реакции при более низкой температуре пиролиза (500 °C). Авторы [118] зарегистрировали пять ИК-полос пропадиенселона, из которых полосы в области 1993—1981 $см^{-1}$ и при 1279 $см^{-1}$ отнесены соответственно к антисимметричному [ν_{as}(C=C=C)] и симметричному [ν_s(C=C=C)] валентным колебаниям кумуленовой системы. Интересно, что УФ-облучение пропадиенселона в матрице ($\lambda > 220$ нм) приводит к его трансформации [схема (38)] в селенопропиналь XIII, о чем свидетельствует появление в ИК-спектре полос при 3322 ($\nu_{\equiv C-H}$), 2072 ($\nu_{C\equiv C}$) и 1058 $см^{-1}$ ($\nu_{C=Se}$).

Тот же подход применен для стабилизации и исследования нестабильных соединений, содержащих иминную группу. Зарегистрированы [119] матричные ИК-спектры N-метилметиленимина, этилиденимина и его d_5-производного. Имин $CH_2{=}NMe$ был получен каталитическим пиролизом (300—400 °C) N-триметилгексагидро-*сим*-триазина XIV, а MeCH=NH — фотолизом C-триметилгексагидро-*сим*-триазина XV непосредственно в матрице аргона:

Матрица Ar, 5 K

$$\underset{\text{XIV}}{\text{(MeN)}_3\text{(CH}_2)_3} \xrightarrow{t^\circ,\ Кт} CH_2{=}NMe \quad (39)$$

Матрица Ar, 5 K

$$\underset{\text{XV}}{\text{(HN)}_3\text{(CHMe)}_3} \xrightarrow{h\nu} MeCH{=}NH \quad (40)$$

Для обеих молекул предложено отнесение ИК-полос, а также определены термодинамические данные и наборы силовых постоянных.

С целью получения нестабильных в обычных условиях молекул диимида HN=NH и его *d*-замещенных HN=ND и DN=ND предпринят термолиз Na-соли тозилгидразина, продукты которого замораживались в матрице азота [120]:

$$[MeC_6H_4SO_2\bar{N}NH_2]\,Na^+ \xrightarrow[-MeC_6H_4SO_2Na]{55\,^\circ C} \underset{\text{Матрица } N_2,\ 10\ K}{HN{=}NH} \quad (41)$$

Эту реакцию лишь условно можно причислить к процессам пиролиза не только из-за весьма невысокой ее температуры, но

и потому, что распад соли, вероятно, мог протекать в твердой фазе. Характер ИК-спектра матрично-изолированного диимида позволил авторам сделать вывод о его *транс*-структуре (симметрия C_{2h}), что согласуется с данными исследования HN=NH, генерированного с помощью электрического разряда в смеси гидразина с азотом.

Другой интересный класс нестабильных молекул, которые удалось стабилизировать в матрице, конденсируя продукты термических реакций, характеризуется наличием напряженных малых циклов и кумулированных C=C-связей.

При пропускании через реактор, наполненный цинковой пылью, паров *цис*-1,2-дииодбензоциклобутена XVI был стабилизирован в матрице и охарактеризован по ИК- и УФ-спектрам бензоциклобутадиен XVII [121]:

Матрица Ar, 10 K

XVI —(Zn, 230 °C; $-ZnI_2$)→ XVII —(*vh*)—×→ XVIII (42)

Облучение матрично-изолированного бензоциклобутадиена с целью получения из него дегидробензола XVIII не дало ожидаемых результатов [схема (42)].

Необычный циклогепта-1,2,4,6-тетраен XIX с кумулированными C=C-связями стабилизирован в матрице как при фотолизе, так и при вакуумном термолизе фенилдиазометана [122]:

Матрица Ar, 10 K

$C_6H_5CHN_2$ —(*hν* (λ>478 нм))→ [$C_6H_5\ddot{C}H$] —(*hν* (λ>416 нм))→ XIX (43)

$C_6H_5CHN_2$ —(500 °C)→ XIX

Эта нестабильная молекула охарактеризована ИК- и УФ-спектрами. К колебаниям кумулированных двойных связей отнесены полосы при 1824 и 1816 $см^{-1}$. В УФ-спектре наблюдался интенсивный пик с максимумом при 271 нм.

Сходная работа выполнена авторами [123], которые провели высоковакуумный пиролиз фенилзамещенного тетразоло[1,5-c]хиназолина XX. На основании строения конечных продуктов авторы предположили, что реакция термораспада XX протекает с промежуточным участием нитрена XXI и нестабильного семичленного циклического соединения XXII, содер-

жащего напряженную карбодиимидную группировку N=C=N:

XX —(300—400 °C)→ XXIII (N=N=N, Ph) —(*t*°, $-N_2$)→ XXI (:N:, Ph)

XXIII —(*hν* (λ>375 нм); Ar, 10K; $-N_2$)→ XXII (Ph) ⟶ Продукты (44)

XXI —(*t*°)→ XXII

Чтобы обосновать предложенную схему, осуществлена попытка получить интермедиат XXII в матрице аргона другим путем — фотолитическим разложением 2-фенил-4-азидохиназолина XXIII. Наблюдавшиеся при этом интенсивные ИК-полосы при 2010 и 1610 $см^{-1}$, свидетельствующие, по мнению авторов, об образовании карбодиимидной структуры, указывают на вероятность схемы (44).

В последнее время интенсивно исследуются напряженные полициклические молекулы, содержащие трех- или четырехчленные циклы, в том числе пропелланы, тетраэдран и другие подобные структуры [124], многие из которых пока не получены в обычных условиях. Однако использование термических реакций специально подобранных соединений-предшественников в сочетании с методикой матричной изоляции позволяет генерировать, стабилизировать и изучать спектроскопически некоторые из этих высокореакционных молекул.

Так, для получения [2,2,1]- и [2,1,1]-пропелланов была использована реакция термического дегалогенирования соответствующих 1,4-дигалогенбицикло[2,n,1]алканов XXIV с замораживанием образующихся продуктов в матрицу [125, 126] [схема (45)].

Матрица Ar, 10K

XXIV (X, X, $(CH_2)_n$) —(K или Cs, 120 °C; −2KX (CsX))→ пропеллан ($(CH_2)_n$) (45)

X = I, Br ; *n* = 1,2

Неожиданно более стабильным, чем указанные [2,1,1]- и [2,2,1]-пропелланы, оказался [1,1,1]-пропеллан, полученный теми же авторами [127] в растворе, что позволило охарактеризовать это соединение ЯМР-, масс- и ИК-спектрами. Результаты неэмпирических расчетов (с базисным набором 6—31G*) подтверждают, что энергия центральной С—С связи в молекуле [1,1,1]-пропеллана (272 кДж/моль) выше, чем у [2,1,1]- и [2,2,1]-пропелланов (126 и 21 кДж/моль соответственно) [127].

Предпринято несколько неудачных попыток стабилизации в матрице тетраэдрана, в основном при фотолизе различных соединений-предшественников. С целью наблюдения этой чрезвычайно напряженной молекулы исследовался, в частности, пиролиз ангидрида бициклобутан-2,4-дикарбоновой кислоты XXV [128]:

Матрица Ar, 10K

OAc

t° t° t° t° hν hν

XXV XXVI XXVII

(46)

Однако при его термораспаде образовался и был стабилизирован в матрице лишь циклопентадиенон XXVI, который в свою очередь является нестабильным соединением, представляющим значительный интерес. Образование циклопентадиенона подтверждено [129] получением тех же спектральных полос при термолизе других исходных соединений [см. схему (46)]. Обоснована [129] невозможность стабилизации циклопентадиенона при температурах выше 45 К, и тем самым ставятся под сомнение данные [130], приписывающие этой молекуле ИК-полосу 1709 $см^{-1}$ в спектре продуктов пиролиза о-бензохинона, *о*-фениленкарбоната и о-фениленсульфита, замороженных при 77 К.

Исследование фотодиссоциации ангидридов XXV и XXVII, предварительно замороженных в матрице [схема (46)], также не дало возможности стабилизировать тетраэдран [128]; вместо него образовывался циклобутадиен, что установлено сравнением с его матричными ИК-спектрами, изученными ранее [18, 131].

5.3.5. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОНФОРМЕРЫ

Как известно, многие органические соединения существуют в виде смеси конформационных изомеров (с разницей энергий в несколько кДж/моль), что существенно затрудняет исследование индивидуальных конформеров. Чем меньше при нормальных условиях концентрация изомера с более высокой энергией, тем сложнее изучение его строения. Однако при нагревании смеси конформеров можно смещать существующее равновесие в сторону высокотемпературных форм, а мгновенным замораживанием удается сохранять их высокую концентрацию, достаточную для последующего спектроскопического изучения. Именно ка этом принципе основано использование в конформационных исследованиях метода матричной изоляции. При этом важным является подбор температурных условий, с тем чтобы добиться максимального превращения конформеров, но не допустить их термического разложения или вторичных химических реакций. Ниже рассматриваются примеры применения матричной спектроскопии для изучения высокотемпературных конформеров и их превращений.

В 1979 г. Чепмэн с сотр. [132] исследовали с помощью ИК- и УФ-спектроскопии замороженную в матрице аргона при 20 К смесь конформеров бутадиена, пропущенного через нагретый до 400—900 °С кварцевый реактор. Известно, что более стабильный конформер 1,3-бутадиена имеет *s-транс*-конфигурацию, в то время как для менее стабильного предполагается как плоская (*s-цис*), так и скошенная (*гош-*) форма. Авторам [132] удалось получить хорошо разрешенный матричный ИК-спектр бутадиена, обогащенного до 40—45% высокотемпературной *цис*-формой. Кинетика перехода *цис*-формы в *транс* была измерена в очень узком интервале температур 53—56 К по убыванию полосы 1460 $см^{-1}$, принадлежащей менее стабильному конформеру, и определена энтальпия активации этого перехода $\Delta H^{\neq} = 16{,}3 \pm 8{,}4$ кДж/моль. Был сделан вывод о плоской (или близкой к плоской) структуре менее стабильной формы бутадиена.

Однако позднее в матричных ИК-спектрах бутадиена и его изотопозамещенных аналогов [133, 134] дополнительно обнаружен ряд полос, отнесенных к нестабильной в обычных условиях конформации. При этом теоретический расчет показал [133, 134], что экспериментальный спектр хорошо согласуется с *гош*-структурой конформера с пониженной по сравнению с *цис*-формой симметрией C_2 (двугранный угол >20 °С).

В работе [135] исследованы матричные ИК-спектры равновесной смеси *цис*- и *транс*-изомеров метилнитрита, полученной нагреванием MeONO в ячейке Кнудсена. Эти конформеры сравнимы по своей стабильности и в то же время различаются по величине барьера вращения метильной группы [схема (47)]. Варьированием температуры ячейки от 284 до 537 К авторам [135] удалось выявить ИК-спектры каждого из конформеров.

s-цис Me—O—N=O $\rightleftarrows$ Me—O—N=O *s-транс* (47)

По изменению интенсивностей полос была определена энтальпия конформационного перехода $\Delta H^\circ_{298}=2,6\pm0,1$ кДж/моль.

Несколько позднее получены матричные ИК-спектры четырех изотопных модификаций метилнитрита: $^{13}CH_3ONO$, $CH_3{}^{18}ONO$, $CH_3O^{15}NO$ и $CH_3ON^{18}O$ [136]. Они были использованы для определения валентного силового поля обоих конформеров и теоретического расчета спектра молекулы CD_3ONO, согласие которого с экспериментом [137] подтвердило выводы работы [136].

В работах [133, 138] изучалось конформационное равновесие 1,2-дифторэтана и его изотопозамещенного аналога $C_2F_2D_4$:

(48)

Молекулярный пучок смеси изомеров замораживали в матрице аргона после того, как исходное соединение было нагрето до 298—600 К в ячейке Кнудсена. Было показано, что соотношение конформеров в матрице определяется температурой эффузионной ячейки, причем *транс*-$C_2H_4F_2$ оказался менее стабильным (в противоположность выводам более раннего квантовохимического расчета). Авторам [133] удалось наблюдать полные ИК-спектры конформеров, выполнить анализ нормальных колебаний молекул и определить их валентное силовое поле. Вычислены также термодинамические параметры конформационного равновесия. Значение энтальпии активации определено из температурной зависимости соотношения интенсивностей полос, принадлежащих *гош*- и *транс*-конформерам.

Аналогичная методика измерения относительной интенсивности ИК-полос матрично-изолированных молекул конформеров в зависимости от температуры ячейки Кнудсена была использована для исследования конформационного *транс-гош*-равновесия 1,2-дихлорэтана в газовой фазе [139]. Исследования в интервале температур 293—573 К дали значение энтальпии конформационного перехода $\Delta H^\circ=4,3\pm0,5$ кДж/моль. Необходимо отметить, что полученные авторами [133, 139] значения хорошо согласуются с расчетными и кинетическими данными.

С использованием того же подхода по матричным ИК-спектрам оценено соотношение *транс*- и *цис*-изомеров акролеина и определена энтальпия *цис-транс*-превращения (ΔH°=7,1 кДж/моль) при изменении температуры эффузионной ячейки в интервале 284—890 К [140].

Анализ ИК-спектров молекул метилформиата, замороженных в матрица аргона после эффузии из нагретой ячейки Кнудсена (T=286—803 К), позволил выявить четыре полосы, отнесенные к *анти*-изомеру, и вычислить энтальпию *син-анти*-перехода $\Delta H^\circ=20\pm1$ кДж/моль [141]. В то же время значение ΔH° для подобных конформеров метилацетата оказалось гораздо выше ($\Delta H^\circ=36\pm4$ кДж/моль), что, вероятно, связано со стерическим взаимодействием метильных групп.

Оригинальная работа по изучению конформационного равновесия циклогексана (основная конформация при комнатной температуре — креслообразная) выполнена авторами [142] с целью прямого наблюдения менее устойчивой конформации «скошенной ванны». В матричных ИК-спектрах образцов, полученных осаждением нагретых до 800 °С паров циклогексана на охлажденную до 20 К подложку, наблюдались хорошо разрешенные новые полосы, отнесенные к этой конформации. Скорость обратного перехода в конформацию «кресла» была измерена при 72—74 К в отдельном эксперименте по убыванию интенсивности полосы 770 см$^{-1}$ при отогреве замороженной пленки циклогексана. Так определена энтальпия активации перехода «скошенная ванна» — «кресло», ΔH°=22,2 кДж/моль.

Наблюдения высокотемпературной конформации «скошенной ванны» подтверждены при изучении матричных ИК-спектров циклогексана и его пердейтерированного аналога [143]. Проведенный на этой основе теоретический расчет нормальных колебаний для конформаций «кресла», «ванны» и «скошенной ванны» согласуется с предложенным в работе [142] отнесением экспериментальных данных.

* * *

Приведенные в настоящем обзоре результаты работ за последние 10—15 лет показывают, что матричная стабилизация при гелиевых температурах с последующим спектроскопическим анализом (матричная спектроскопия) является быстро развивающимся и перспективным методом исследования реакционноспособных интермедиатов. В частности, таким путем удается обнаружить и изучить короткоживущие промежуточные продукты газофазных термических реакций. Наибольшими возможностями для идентификации этих частиц обладает матричная ИК-спектроскопия, хотя оптимальным представляется ее сочетание с методами УФ- и ЭПР-спектроскопии. Существенную помощь в интерпретации сложных спектров смесей продуктов, замораживаемых в матрице, может оказать параллельное масс-спектрометрическое определение состава молекул в газовой фазе для той же реакционной системы. Все большее значение приобретает также сравнение экспериментальных матричных спектров с колебательными или ЭПР-спектрами, рассчитанными на основе теории. Таким образом, по мере развития экспериментальной техники матричные исследования нестабильных молекул приобретают все более комплексный характер, а их результаты все чаще сопоставляются с теоретически предсказанными моделями. Все это позволяет ожидать даль-

нейшего прогресса матричной спектроскопии разнообразных интермедиатов, в том числе частиц, полученных с помощью методики высоковакуумного пиролиза.

5.4. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Крейдок С., Хинчклиф А.** Матричная изоляция. Пер. с англ./ /Под ред. О. М. Нефедова и Р. Н. Щелокова. М., Мир, 1978. 173 с.
2. **Hastie J. M., Hauge R. H., Margrave J. L.** — Ann. Rev. Phys. Chem., 1970, v. 21, p. 475—498.
3. **Святкин В. А.** Канд. дис., М., ИОХ АН СССР, 1977.
4. **Hallam H. E.** — Ann. Rep. Progr. Chem., 1970, A, v. 67, p. 117—149.
5. **Andrews L.** — Ann. Rev. Phys. Chem., 1971, v. 22, p. 109—132.
6. **Hallam H. E.** Vibrational spectroscopy of trapped species. N.Y., J. Wiley, 1973. 430 p.
7. **Chadwick B. M.** — Chem. Soc. Specialist Report. Molecular Spectroscopy, 1975, v. 3, p. 281—382; 1979, v. 6, p. 72—135.
8. **Redington R. L.** — In: Vibrational spectra and structure./Ed. by J. R. Durig. Amsterdam, Elsevier, 1983, v. 12, p. 323—403.
9. **Angell C. L., Hedaya E., McLeod D.** — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 4214.
10. **Maass G., Maltsev A. K., Margrave J. L.** — J. inorg. nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 1945—1950.
11. **Maier G., Reisenauer H. P., Rhode B., Dehnike K.** — Chem. Ber., 1983, Bd. 116, S. 732—740.
12. **Maier G., Reisenauer H. P., Baumgärtner R. O. W., Mihm G.** — Ibid., 1984, Bd. 117, S. 2337—2350.
13. **Kreil C. L., Chapman O. L., Burns G. T., Barton T. J.** — J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 841—842.
14. **Шорыгин П. П.** — Успехи физ. наук, 1973, т. 109, с. 293—332; Усп. химии, 1978, т. 47, с. 1697—1729.
15. **Downs A. J., Hawkins M.** — Adv. Infrared Raman Spectrosc., 1983, v. 10, p. 1—109.
16. **Perutz R. N.** — Chem. Rev., 1985, v. 85, p. 97—127.
17. **Мальцев А. К., Зуев П. С., Нефедов О. М.** — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 2159.
18. **Krantz A., Lin C. Y., Newton M. D.** — J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 2744—2746.
19. **Perutz R. N.** — Chem. Rev., 1985, v. 85, p. 77—96.
20. **Milligan D. E., Jacox M. E.** — J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 5146—5156.
21. **Kasai P. H., Hedaya E., Whipple E. B.** — J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 4364—4368.
22. **Milligan D E., Jacox M. E.** — J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 703—707.
23. **Smith D. W., Andrews L.** — Ibid., 1971, v. 55, p. 5295—5303; Ibid., 1973, v. 58, p. 5222—5229.
24. **Эндрюс Л.** — В кн.: Криохимия. Пер. с англ./Под ред. Г. Б. Сергеева. М., Мир, 1979, с. 223—263.
25. **Московиц М., Озин Г.** — Там же, с. 296—486.
26. **Jacox M. E.** — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, v. 82, p. 12—13.
27. **Jacox M. E.** — Chem. Phys., 1975, v. 7, p. 424—427.
28. **Jacox M. E.** — J. Mol. Spectrosc., 1977, v. 66, p. 272—287.
29. **Jacox M. E., Milligan D. E.** — Ibid., 1975, v. 58, p. 142—157.
30. **Hastie J. W., Hauge R. H., Margrave J. L.** — J. Am. Chem. Soc., v. 91, p. 2536—2538.
31. **Maass G., Hauge R. H., Margrave J. L.** — Z. anorg. allg. Chem., 1972, Bd. 392, S. 295—302.
32. **Hastie J. W., Hauge R. H., Margrave J. L.** — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 4492—4496.
33. **Ozin G. A., Vander Voet A.** — J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 4768—4775.
34. **Khanna R. K., Stranz D. D., Donn B.** — Ibid., 1981, v. 74, p. 2108—2113.
35. **Rice F. O., Rice K. K.** Aliphatic free radicals. Baltimore, Johns Hopkins Press, 1935. 204 p.
36. **Hedaya E.** — Acc. Chem. Res., 1969, v. 2, p. 361—373.
37. **Golden D. M., Spokes G. N., Benson S. W.** — Angew. Chem. Int. Ed., 1973, v. 12, p. 534—546.
38. **Seybold G.** — Ibid., 1977, v. 16, p. 365—373.
39. **Brown R. F. S.** Pyrolytic methods in organic chemistry. N.Y., Academic Press, 1980. 377 p.
40. **Wiersum U. E.** — Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1982, v. 101, p. 317—332.
41. **Lossing F. P.** — Bull. Soc. chim. Belg., 1972, v. 81, p. 125—134.
42. **Grützmacher H. F., Lehmann W. R.** — Lieb. Ann. Chem., 1975, S. 2023—2032.
43. **Rosmus P. e. a.** — Angew. Chem., 1981, Bd. 93, S. 616—618.
44. **Bock H. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 429—430.
45. **Bock H. e. a.** — Chem. Ber., 1984, Bd. 117, S. 187—202.
46. **Block E. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1264—1265.
47. **Saito S.** — Chem. Phys. Lett., 1976, v. 42, p. 399—402.
48. **Tanimoto M., Saito S.** — Chem. Lett., 1977, p. 637—640.
49. **Brown R. D. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 6496—6497.
50. **Schultz G. e. a.** — J. Mol. Struct., 1979, v. 55, p. 207—214.
51. **Schultz G. e. a.** — Ibid., 1982, v. 82, p. 107—113.
52. **Hargittai I. e. a.** — J. Am. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 2895—2896.
53. **Налбандян А. Б., Манташян А. А.** Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд-во АН Арм. ССР, 1975. 259 с.
54. **Steudel R.** — Tetrahedron Lett., 1967, p. 1845—1847; p. 4699—4700.
55. **Current J. H., Burdett J. K.** — J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 3504—3505.
56. **Snelson A.** — Ibid., 1970, v. 74, p. 537—540.
57. **Мальцев А. К., Микаэлян Р. Г., Нефедов О. М.** — ДАН СССР, 1971, т. 201, с. 901—904.
58. **Nefedov O. M., Maltsev A. K., Mikaelian R. G.** — Tetrahedron Lett., 1971, p. 4125—4127.
59. **Pacansky J., Chang J. S.** — J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 5539—5546.
60. **Мальцев А. К., Королев В. А., Нефедов О. М.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1982, с. 2415.
61. **Bock H. e. a.** — Chem. Ber., 1983, Bd. 116, S. 273—281.
62. **Мальцев А. К., Королев В. А., Нефедов О. М.** — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 555—568.
63. **Королев В. А.** Канд. дис., М., ИОХ АН СССР, 1984.
64. **Maltsev A. K. e. a.** — Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1971, v. 68, p. 3238—3241.
65. **Мальцев А. К., Микаэлян Р. Г., Нефедов О. М.** — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 199—200.
66. **Maltsev A. K. e. a.** — J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 3984—3988.
67. **Andrews L.** — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 972—979.
68. **Толкачев В. А., Чхеидзе С. С., Бубен Н. Я.** — ДАН СССР, 1962, т. 147, с. 643—645.
69. **Snelson A.** — High Temperat. Sci., 1970, v. 2, p. 70—79.
70. **Butler R. L., Snelson A.** — J. Fluorine Chem., 1980, v. 15, p. 89—102.
71. **Butler R. L., Snelson A.** — Ibid., p. 345—349.
72. **Butler R. L., Snelson A.** — Ibid., v. 16, p. 33—50.
73. **Snelson A., Cyvin B. N., Cyvin S. J.** — Z. anorg. allg. Chem., 1981, Bd. 482, S. 133—138.
74. **Butler R. L., Snelson A.** — J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 3243—3248.
75. **Christe K. O., Pilipovich D.** — J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 51—56.
76. **Lee Y.-P., Pimentel G. C.** — J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 4241—4246.
77. **Andrews L., Carver T. G.** — J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 896—902.
78. **Нефедов О. М., Мальцев А. К., Святкин В. А.** — Изв. АН СССР, Сер. хим., 1976, с. 1901—1902.
79. **Святкин В. А., Мальцев А. К., Нефедов О. М.** — Там же, 1977, с. 2236—2242.
80. **Нефедов О. М., Мальцев А. К., Святкин В. А.** — Там же, 1974, с. 958.
81. **Maier G., Mihm G., Reisenauer H. P., Littman D.** — Chem. Ber., Bd. 117, S. 2369—2381.

82. Arrington C. A. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 525—530.
83. Bleckmann P. e. a. — Tetrahedron Lett., 1982, v. 23, p. 4655—4658.
84. Кирмсе В. Химия карбенов. Пер. с англ./Под ред. Д. Н. Курсанова, М., Мир, 1966. 324 с.
85. Мальцев А. К., Королев В. А., Хабашеску В. Н., Нефедов О. М. — ДАН СССР, 1980, т. 251, с. 1166—1168.
86. Мальцев А. К., Зуев П. С., Нефедов О. М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 957.
87. Мальцев А. К., Святкин В. А., Нефедов О. М. — ДАН СССР, 1976, т. 227, с. 1151—1154.
88. Наметкин Н. С. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1966, с. 584—585.
89. Guselnikov L. E., Nametkin N. S. — Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 529—577.
90. Barton T. J., McIntosh C. L. — Chem. Communs., 1972, p. 862—863.
91. Мальцев А. К., Хабашеску В. Н., Нефедов О. М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 1193.
92. Chapman O. L. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7844—7846.
93. Мальцев А. К., Хабашеску В. Н., Нефедов О. М. — ДАН СССР, 1977, т. 233, с. 421—424.
94. Мальцев А. К., Хабашеску В. Н., Нефедов О. М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2152—2153.
95. Хабашеску В. Н. Канд. дис., М., ИОХ АН СССР, 1979.
96. Мальцев А. К., Хабашеску В. Н., Нефедов О. М., Баскир Э. Г. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 222.
97. Nefedov O. M., Maltsev A. K., Khabashesku V. N., Korolev V. A. — J. Organometal. Chem., 1980, v. 201, p. 123—136.
98. Maltsev A. K., Khabashesku V. N., Nefedov O. M. — Ibid., 1982, v. 226, p. 11—15.
99. Хабашеску В. Н., Баскир Э. Г., Мальцев А. К., Нефедов О. М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 238.
100. Maltsev A. K., Khabashesku V. N., Nefedov O. M. — J. Organometal. Chem., 1984, v. 271, p. 55—67.
101. Guselnikov L. E. e. a. — Ibid., 1980, v. 201, p. 137—150.
102. Авакян В. Г., Гусельников Л. Е., Волкова В. В., Наметкин Н. С. — ДАН СССР, 1980, т. 254, с. 657—660.
103. Мальцев А. К., Хабашеску В. Н., Нефедов О. М. — Там же, 1979, т. 247, с. 383—387.
104. Auner N., Grobe J. — Z. anorg. allg. Chem., 1979, Bd. 459, S. 15—36; J. Organometal. Chem., 1980, v. 197, p. 13—29.
105. Maier G., Mihm G., Reisenauer H. P. — Angew. Chem. Int. Ed., 1981, v. 20, p. 597—598.
106. Maier G., Mihm G., Reisenauer H. P. — Chem. Ber., 1984, Bd. 117, S. 2351—2368.
107. Reisenauer H. P., Mihm G., Maier G. — Angew. Chem., 1982, Bd. 94, S. 864—865.
108. Баскир Э. Г., Мальцев А. К., Нефедов О. М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 1314—1318.
109. Мальцев А. К., Королев В. А., Каграманов Н. Д., Нефедов О. М. — Там же, 1983, с. 1078—1083.
110. Chedekel M. R. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 7846—7848.
111. Королев В. А., Мальцев А. К., Нефедов О. М. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1985, с. 711—714.
112. Maier G., Mihm G., Reisenauer H. P. — Angew. Chem., 1980, Bd. 92, S. 58.
113. Maier G., Mihm G., Reisenauer H. P. — Chem. Ber., 1982, Bd. 115, S. 801—803.
114. Guselnikov L. E. e. a. — J. Organometal. Chem., 1983, v. 254, p. 173—187.
115. Bleckmann P. e. a. — Tetrahedron Lett., 1984, v. 25, p. 2467—2470.
116. Powers D. E. e. a. — J. Phys. Chem., 1979, v. 83, p. 1890—1892.
117. Gano J. E., Jacobson R. H., Wettach R. H. — Angew. Chem. Suppl., 1983, S. 193—194.
118. Sander W. W., Chapman O. L. — J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 543—544.
119. Stolkin L., Ha T.-K., Guenthard H. H. — Chem. Phys., 1977, v. 21, p. 327—347.
120. Minkwitz R. — Z. anorg. allg. Chem., 1975, Bd. 411, S. 1—15.
121. Chapman O. L., Chang G. C., Rosenquist N. R. — J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 261—262.
122. West P. R., Chapman O. L., Le Roux J.-P. — Ibid., 1982, v. 104, 1779—1781.
123. Wentrup C. e. a. — Angew. Chem., 1980, Bd. 92, S. 556—557.
124. Greenberg A., Liebman J. F. Strained organic molecules. N.Y., Academic Press, 1978. 406 p.
125. Walker F. H., Wiberg K. B., Michl J. — J. Am. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 2056—2057.
126. Wiberg K. B. e. a. — Ibid., 1983, v. 105, p. 3638—3641.
127. Wiberg K. B., Walker F. H. — Ibid., 1982, v. 104, p. 5239—5240.
128. Lage H. W., Reisenauer H. P., Maier G. — Tetrahedron Lett., 1982, v. 23, p. 3893—3896.
129. Maier G., Lage H. W., Reisenauer H. P. — Angew. Chem., 1981, Bd. 93, S. 1010—1011.
130. Chapman O. L., McIntosh C. L. — Chem. Communs., 1971, p. 770—771.
131. Chapman O. L. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 1337—1338.
132. Squillacote M. E. e. a. — Ibid., 1979, v. 101, p. 3657—3659.
133. Huber-Wälchly P., Guenthard H. H. — Spectrochim. Acta, 1981, A, v. 37, p. 285—304.
134. Shimo N., Nakashima N., Yoshikara K. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1983, v. 56, p. 392—399.
135. Felder P. e. a. — Spectrochim. Acta, 1981, A, v. 37, p. 337—345.
136. Ghosh P. N., Guenthard H. H. — Ibid., p. 1055—1065.
137. Ogilvie J. F. — Chem. Communs., 1973, p. 450—451.
138. Huber-Wälchly P., Guenthard H. H. — Chem. Phys. Lett., 1975, v. 30, p. 347—351.
139. Felder P., Guenthard H. H. — Spectrochim. Acta, 1980, A, v. 36, p. 223—224.
140. Blom C. E., Mueller R. P., Guenthard H. H. — Chem. Phys. Lett., 1980, v. 73, p. 483—486.
141. Blom C. E., Guenthard H. H. — Ibid., 1981, v. 84, p. 263—266.
142. Squillacote M. E. e. a. — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 3244—3246.
143. Offenbach J. L., Fredin L., Strauss H. L. — Ibid., 1981, v. 103, p. 1001—1006.

LOW-TEMPERATURE MATRIX STABILIZATION AND SPECTROSCOPY OF THE INTERMEDIATES OF THERMAL REACTIONS

A. K. Maltsev, V. A. Korolev, O. M. Nefedov

Summary

The review is devoted to stabilization and spectroscopic studies of highly reactive organic intermediates in matrices of inert gases. The advantages of this method along with an analysis of the primary steps of chemical reactions and the structure determination of the elusive species are displayed.

The discussion of the basic approaches to matrix stabilization of molecules reveals various ways to produce intermediates in inert matrices. Special attention is paid to trapping the unstable gas-phase species and the products of vacuum pyrolysis in particular. The examination of the physical methods for detection and investigation of the intermediates shows that matrix IR-spectroscopy is the most useful technique.

The results of the experimental studies on a variety of matrix-isolated intermediates are systematized. Two chapters relate to the trapping of free radicals and carbenes from the gas-phase pyrolytic reactions. A separate part considers stabilization of the silicon-carbon double bond species recently identified by the IR-spectra in Ar-matrices. The unstable organic molecules (cyclocumulenes, propellanes and other strained structures) produced in thermal reactions constitute a subject of the next chapter. The last part includes the matrix studies of high temperature conformers.

УДК 539.194

6. ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННЫЙ ДВОЙНОЙ РЕЗОНАНС И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В. А. Бендерский, Н. П. Пивень

Институт химической физики АН СССР, Москва

Применение эффектов двойного резонанса в радиоспектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) началось в 60-х годах и существенно расширило возможность этого уникального метода идентификации и изучения парамагнитных ионов, свободных радикалов и триплетных состояний.

Фундаментальным ограничением ЭПР, как всякого спектроскопического метода, является спектральное разрешение, которое определяется не возможностями аппаратуры, а естественной шириной спектральных линий, обусловленной неоднородностью во времени и в пространстве локальных магнитных полей, создаваемых магнитными взаимодействиями электронов и ядер. Как правило, разрешенные спектры ЭПР регистрируются лишь в специальных условиях (обычно в невязких жидкостях и кристаллах при низких температурах), тогда как для поликристаллических, гетерогенных и структурно неупорядоченных сред характерны неразрешенные или плохо разрешенные спектры ЭПР.

Основная задача дальнейшего развития радиоспектроскопии ЭПР — разработка и применение специальных методов, повышающих спектральное разрешение в таких системах. Среди этих методов широкое распространение получил двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР), основанный на одновременном воздействии на спектр ЭПР с неразрешенной сверхтонкой структурой двух резонансных электромагнитных полей, одно из которых вызывает электронные, а второе — ядерные зеемановские переходы.

Метод электрон-электронного двойного резонанса (ЭЛДОР)*, как и ДЭЯР, основан на воздействии на спиновую систему двух резонансных полей, но в этом методе оба поля вызывают электронные зеемановские переходы. Эффект ЭЛДОР состоит в относительном изменении интенсивности линий многокомпонентного спектра ЭПР, когда в резонанс с одной из них настраивается частота сильного СВЧ-поля (накачки). Изменение спектра регистрируется с помощью второго СВЧ-поля (наблюдения). Эффект ЭЛДОР вызван переносом магнитной энергии между различными зеемановскими переходами, получившим название перекрестной релаксации. В магнитно-разбавленных средах перенос энергии между различными парамагнитными центрами, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием, подавляется, так что в спектрах ЭЛДОР содержатся только линии того из радикалов, переходы которого насыщаются. Это позволяет разделить линии, принадлежащие различным радикалам, в сложных спектрах ЭПР, характерных, в частности, для облученных органических материалов. Такое разделение является одной из наиболее простых задач, решаемых с помощью ЭЛДОР.

Перекрестная релаксация может быть обусловлена спиновым обменом и спин-орбитальным и электронно-ядерным взаимодействиями при их случайном изменении во времени (модуляции) за счет молекулярных движений, изменяющих конфигурацию радикала и его окружения, а также его ориентацию относительно внешнего магнитного поля. Модуляция указанных взаимодействий приводит к процессам спиновой релаксации, определяющим форму линий ЭПР. Трансляционные и вращательные движения парамагнитных частиц сказываются на форме спектров ЭПР, когда характеристические частоты этих движений сравнимы с зеемановскими частотами электронов и ядер. В ЭЛДОР можно исследовать значительно более медленные движения, частоты которых одного порядка с обратным временем «памяти» спин-системы (временем спин-решеточной релаксации). Это преимущество ЭЛДОР особенно существенно при исследовании вязких жидкостей и некристаллических твердых тел, в ЭПР-спектрах которых линии, как правило, обладают большим неоднородным уширением, маскирующим связанные с молекулярным движением изменения формы индивидуальных линий, образующих неоднородно-уширенный контур.

При изучении динамики жидких и твердых тел следует учесть, что спектр ЭПР свободного радикала определяется молекулярными движениями, происходящими в его ближайшем окружении. Для некристаллических и гетерогенных сред характерен широкий спектр релаксационных молекулярных движений, различающихся как своими частотами, так и размерами участвующих в них молекул и их фрагментов. Эти конформационные движения играют определяющую роль в весьма разнообразных химических и биологических процессах, например в старении и разрушении полимеров и композиционных материалов, в твердофазных реакциях, транспорте ионов через мембраны и др. Для описания элементарных стадий этих процессов требуется знать не весь спектр характеристических частот движений, а лишь его часть, связанную с локальным движением реакционного центра. Основанный на анализе формы линий ЭПР введенных в среду нитроксильных радикалов метод спинового зонда оказался весьма универсальным и широко используется для изучения локальных молекулярных движений в различных неупорядоченных средах. Частоты движений, измеряемые этим методом, составляют 10^7—10^{10} $с^{-1}$. Метод ЭЛДОР позволяет расширить этот диапазон вплоть до 10^3—10^4 $с^{-1}$ и более детально

*В иностранной литературе используются сокращения ENDOR и ELDOR для электронно-ядерного и электрон-электронного двойных резонансов. Последний в отечественной литературе называют также ЭДР.

изучить механизм движения. С помощью ЭЛДОР в методе спинового зонда можно не только измерить частоты медленных движений, но и разделить, например, вращательное движение радикала как целого и внутримолекулярное вращение метильных групп, отделив их от поступательного движения окружающих молекул матрицы.

Следует указать, что ЭЛДОР и ДЭЯР являются взаимно дополняющими методами. В частности, ЭЛДОР более информативен для систем с сильным, а ДЭЯР со слабым сверхтонким взаимодействием.

В настоящем обзоре, не претендуя на полноту, описаны основные механизмы ЭЛДОР и проиллюстрированы его возможности в структурных и кинетических исследованиях.

СОДЕРЖАНИЕ

6.1. ПРИНЦИПЫ И ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДОВ ДВОЙНОГО РЕЗОНАНСА

После открытия явлений магнитного резонанса дальнейшие исследования привели к обнаружению спиновой поляризации в многоуровневых системах — неравновесной заселенности одних уровней при выравнивании заселенности, т. е. насыщении, других под действием внешнего резонансного радиочастотного поля. Спиновая поляризация проявляется, в частности, в явлениях двойного резонанса: ядерного, электронно-ядерного и электрон-электронного. Двойной ядерный резонанс и ядерная поляризация при насыщении линий ЭПР (эффект Оверхаузера) изменяют интенсивность линий ЯМР. В двойном электронно-ядерном (ДЭЯР) и двойном электрон-электронном (ЭЛДОР) резонансах изменяется интенсивность линий ЭПР под действием сильного резонансного поля (накачки), насыщающего соответственно ядерный или электронный зеемановский переход.

Метод ДЭЯР благодаря высокому спектральному разрешению позволяет получать уникальные данные о распределении электронной плотности в парамагнитных центрах (см., например, обзор [1]). Значительно более ограниченным оказалось применение ДЭЯР в радиоспектроскопии свободных радикалов с короткими временами спиновой релаксации. Для изучения таких систем более подходит метод ЭЛДОР.

Хотя физическая картина ЭЛДОР была понята уже в первых работах по перекрестной релаксации [2], систематическое применение этого метода началось лишь в 1968 г., когда независимо и одновременно в СССР [3] и США [4] были созданы спектрометры ЭЛДОР со стационарным насыщением. Перекрестная релаксация (cross relaxation) — совокупность процессов, устанавливающих равновесие между различными неэквидистантными уровнями спин-системы, была обнаружена как мешающий эффект в квантовых генераторах и усилителях. Ей соответствуют [2] двойные переходы, заключающиеся в одновременном изменении проекций спинов с различной, хотя и близкой, зеемановской энергией. Например, в спектре с двумя резонансными частотами ω_1 и ω_2 скорость перекрестной релаксации описывается соотношением

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\Delta\rho_1\right)_{cr} = -\left(\frac{\partial}{\partial t}\Delta\rho_2\right)_{cr} =$$
$$= -\frac{1}{T_{12}}\left[(\rho_1^+\rho_2^- - \rho_1^-\rho_2^+) - (\bar{\rho}_1^+\bar{\rho}_2^- - \bar{\rho}_1^-\bar{\rho}_2^+)\right], \quad (1)$$

где $\rho_1^\pm$, $\rho_2^\pm$ — заселенности уровней обоих переходов; $\bar{\rho}_i^\pm$ — их равновесные значения; $\Delta\rho_i = \rho_i^+ - \rho_i^-$; T_{12} — время перекрестной релаксации.

Поскольку зеемановские энергии намного меньше тепловой, соотношение (1) можно представить в виде

$$(\partial\Delta\rho_1/\partial t)_{cr} = -(1/T_{12})\,(\Delta\rho_1 - \overline{\Delta\rho}_2), \quad (2)$$

показывающем, что накачка одного из переходов в спектре ЭПР вызывает изменение интенсивностей других линий, т. е. эффект ЭЛДОР. Величина эффекта определяется соотношением скоростей установления равновесия внутри спин-системы (перекрестной релаксации) и между спин-системой и тепловым резервуаром, т. е. параметром T_{1e}/T_{12} (где T_{1e} — время электронной спин-решеточной релаксации).

В исследованиях парамагнитных ионов при низких температурах, где широкое применение нашел ДЭЯР, метод ЭЛДОР оказался малоинформативным из-за низкого по сравнению с ДЭЯР спектрального разрешения и редко использовался в структурных исследованиях [5, 6]. Однако ко времени создания спектрометров ЭЛДОР было установлено, что ширина и форма линий ЭПР свободных радикалов в растворах содержат полезную информацию о динамике вращательных и поступательных молекулярных движений, которые вызывают изменение во времени магнитных взаимодействий, приводя к спиновой релаксации, определяющей форму линий. Благодаря этому ЭПР стал одним из эффективных методов исследования молекулярных движений в самых различных системах, начиная от простых жидкостей и кончая полимерами и биополимерами (см. обзоры [7, 8]). Возможность введения спиновой метки в за-

данный молекулярный фрагмент позволила количественно исследовать молекулярную динамику именно этого фрагмента и ее изменение при различных воздействиях. Эти же процессы определяют эффект ЭЛДОР. Благодаря развитию теории спиновой релаксации для свободных радикалов появилась возможность заменить феноменологический параметр T_{12} характеристиками конкретных процессов, что послужило основой дальнейшего применения ЭЛДОР в химической радиоспектроскопии.

Методом ЭПР исследуют процессы, характеристические частоты которых сравнимы с шириной наблюдаемых линий. Преимуществом ЭЛДОР по сравнению с ЭПР является возможность наблюдения более медленных процессов, времена которых сравнимы с T_{1e}. Это преимущество оказывается наиболее существенным при исследовании сильновязких растворов, стекол, полимеров и неупорядоченных твердых тел, где вследствие неоднородного уширения линий ЭПР их наблюдаемая ширина намного больше T_{1e}^{-1}. Кроме того, ЭЛДОР оказался информативным в тех случаях, когда малоэффективен ДЭЯР, в частности в системах со слабым спиновым обменом, быстрой ядерной релаксацией и медленными молекулярными движениями.

Результаты, полученные методом ЭЛДОР, изложены в ряде обзоров [9, 10] и монографий [1, 11]. В настоящем обзоре основное внимание уделено более поздним работам, посвященным изучению молекулярных движений. Кратко рассмотрено применение ЭЛДОР в исследованиях структуры радикалов в облученных кристаллах. Более подробно эти результаты даны в [1]. В обзор не включены работы, посвященные специальным вопросам спиновой релаксации, в частности спиновой температуре. Не рассмотрено также биохимическое применение метода, получившее заметное развитие в 80-е годы. Настоящий обзор в силу ограниченного объема не претендует на сколько-нибудь полное рассмотрение работ, выполненных методом ЭЛДОР, он, скорее, иллюстрирует возможности этого нового метода химической радиоспектроскопии.

6.2. МЕХАНИЗМЫ ЭЛДОР

Метод ЭЛДОР основан на одновременном воздействии на многоуровневую спин-систему, находящуюся в постоянном магнитном поле, двух резонансных СВЧ-полей с различными частотами: слабого тестирующего поля наблюдения с частотой f_0 и сильного поля (накачки) с частотой f_p. Эффект ЭЛДОР (R) равен относительному изменению интенсивности линии ЭПР на частоте f_0 при насыщении другой линии на частоте f_p:

$$R = (I_0 - I)/I_0, \tag{3}$$

где I и I_0 — интенсивности линии наблюдения при наличии и в отсутствие накачки.

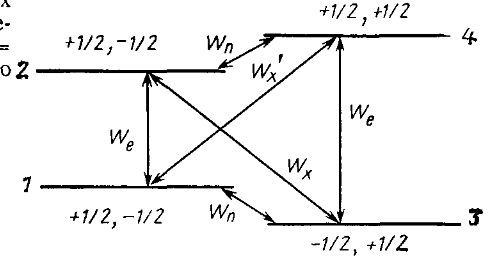


Рис. 6.1. Схема энергетических уровней и релаксационных переходов в спин-системе с $S=1/2$, $I=1/2$. Уровни пронумерованы по значениям спин-проекций $|m_S, m_I\rangle$

ЭЛДОР обусловлен различными процессами, вызывающими взаимосвязанное изменение заселенностей уровней зеемановских переходов на частотах f_0 и f_p, т. е. переносом насыщения между этими уровнями. Причинами возникновения ЭЛДОР, т. е. процессов, характеризуемых временем T_{12} в соотношении (2), могут быть ядерная и электронно-ядерная релаксация, насыщение запрещенных переходов, спиновый обмен и вращение радикалов.

Начнем с рассмотрения перечисленных механизмов ЭЛДОР в простой системе, состоящей из электронного S и ядерного I спинов, равных $1/2$. Зеемановские уровни такой спин-системы показаны на рис. 6.1. Связь между насыщаемым и наблюдаемым переходами осуществляется в результате релаксационных процессов, показанных стрелками: W_e, W_n — вероятности электронных и ядерных переходов; W_x и W_x' — вероятности запрещенных электронно-ядерных переходов с изменением суммарного магнитного квантового числа, равным 0 и ± 2 соответственно. Показано [12], что в разрешенном двухчастотном спектре рассматриваемой спин-системы, когда отсутствует перекрывание линий наблюдения и накачки, эффект ЭЛДОР может быть вычислен с помощью уравнений баланса для разностей заселенностей зеемановских уровней. Тем же методом эффект ЭЛДОР рассчитан в [13; 14, с. 39]. При сильном насыщении разрешенного 1⟶2 или запрещенного 2⟶3 переходов и наблюдении перехода 3⟶4 эффект соответственно равен:

$$R_{12}^{\infty} = \frac{W_n^2 - W_x W_x'}{W_e (2W_n + W_x + W_x') + (W_n + W_x)(W_n + W_x')}, \tag{4}$$

$$R_{23}^{\infty} = (W_n + W_x')/(W_e + W_n + 2W_x'). \tag{5}$$

Верхний индекс „∞" указывает, что эффект ЭЛДОР относится к бесконечно высокой мощности накачки.

Первое слагаемое в числителе (4) описывает выравнивание заселенностей уровней переходов 1⟶2 и 3⟶4 за счет ядерной релаксации. Связанный с ней W_n-механизм ЭЛДОР приводит к $R_{12}>0$, т. е. к уменьшению интенсивности наблюдаемой линии под действием накачки. Запрещенные релаксационные переходы увеличивают разность заселенностей уровней 3 и 4, так что при W_x-механизме эффект ЭЛДОР становится отрица-

тельным. Насыщение запрещенного перехода приводит к выравниванию заселенностей этих уровней, и $R_{23}>0$.

Релаксационные процессы в рассматриваемой спин-системе обусловлены случайным изменением во времени сверхтонкого электрон-ядерного взаимодействия (СТВ) вследствие молекулярных движений. При низких температурах основным является взаимодействие электронного спина с колебаниями решетки (фононами), так что релаксация происходит за счет «прямых» переходов, в которых участвуют фононы с частотой соответствующего зеемановского перехода, и W_x, $W_x' \gg W_n$ [15, гл. 4, § 5]. Именно этот случай обычно используется для наблюдения ДЭЯР. Для спиновой релаксации в жидкостях W_n и W_x-процессы обусловлены изменением анизотропной (диполь-дипольной) составляющей СТВ в результате вращений [16]. Последние вызывают также W_e-релаксацию вследствие анизотропии g-тензора и тензора СТВ. Если вращение радикала как целого характеризуется временем корреляции τ_c, вероятности релаксационных переходов определяются спектральной плотностью функции корреляции на зеемановских частотах электрона (W_e, W_x, W_x') и протона (W_n), т. е. частотным спектром локальных полей на ядре, создаваемых неспаренным электроном [17, гл. 8]. Для изотропного вращения радикала с $S=I=1/2$ и аксиальной симметрией g-фактора и СТВ справедливы [16—19] соотношения

$$W_n = \frac{D^2}{10}\,\frac{\tau_c}{1+\omega_n^2\tau_c^2}, \quad (6)$$

$$W_x = \left(\frac{D^2}{15}+\frac{B^2}{10}\right)\frac{\tau_c}{1+\omega_e^2\tau_c^2}, \quad (7)$$

$$W_x' = \frac{2D^2}{5}\,\frac{\tau_c}{1+\omega_e^2\tau_c^2}, \quad (8)$$

$$W_e = \left[\frac{3}{20}D^2+\frac{\omega_e^2}{40}\sum_i (g_i-g_s)^2\right]\frac{\tau_c}{1+\omega_e^2\tau_c^2} + \frac{1}{18\tau_c}\sum_i{}' (g_i-g_e)^2, \quad (9)$$

где $D={}^2/_3(A_\parallel - A_\perp)$ — параметр анизотропии СТВ; B — константа изотропного СТВ, зависящая от ориентации; $g_s=\sum_i g_i$ $(i=1,2,3)$; g_i — компоненты g-тензора; g_e — g-фактор свободного электрона; ω_e, ω_n — зеемановские частоты электрона и ядра.

При вращении радикала как целого $D \gg B$, и из (6) — (8) следует:

$$\frac{W_x W_x'}{W_n^2} = \frac{8}{3}\left(\frac{1+\omega_n^2\tau_c^2}{1+\omega_e^2\tau_c^2}\right)^2. \quad (10)$$

Из соотношения (10) видно, что W_x-механизм ЭЛДОР в растворах существен лишь в области очень быстрых вращений,

где $\omega_e\tau_c<1$. При $\omega_e\tau_c>1$ ЭЛДОР обусловлен W_n-процессами. Последнее, в частности, справедливо для радикалов, содержащих α-протоны. Для β-протонов эффективен W_x-процесс с сохранением спин-проекции полного спина ($\Delta m_I=0$), обусловленный внутримолекулярным вращением относительно С—С-связи [20]. Это вращение приводит к изменению во времени ориентации СН-связи относительно $2p$-орбитали неспаренного электрона и вследствие этого — к зависимости от времени константы изотропного СТВ:

$$a(t) = B_0 + B\cos^2\theta(t). \quad (11)$$

Поскольку для β-протонов B на несколько порядков больше, чем D для α-протонов [21], а частоты внутримолекулярных вращений намного превышают τ_c^{-1}, возможны случаи, когда $W_x \gg W_n$, что приводит к возникновению отрицательного эффекта ЭЛДОР, обусловленного W_x-механизмом. Следует отметить, что W_x-процесс является также основным механизмом ДЭЯР для β-протонов [20]. При $W_e > W_n \gg W_x$, W_x' эффект ДЭЯР, обусловленный W_n-механизмом, хотя и наблюдается, но значительно меньше эффекта ЭЛДОР (табл. 6.1). Дополнительные трудности в наблюдении ДЭЯР при W_n-механизме связаны с высоким уровнем радиочастотной мощности, требуемой для накачки ядерного перехода [1].

В модели Стокса — Эйнштейна τ_c определяется вязкостью раствора η, температурой и кинематическим радиусом a вращающейся частицы:

$$\tau_c = 4\pi\eta a^3/(3kT). \quad (12)$$

Из (6) и (9) следует, что в наиболее часто встречающейся ситуации

$$W_n/W_e \sim (\eta/T)^2, \qquad \omega_e > \tau_c^{-1} > \omega_n, \quad (13)$$

а при $\omega_n\tau_c>1$ параметр W_n/W_e не зависит от η/T. Поскольку η^{-1} имеет аррениусовскую температурную зависимость, из (4) и (5) следует, что при $W_n/W_e \ll 1$ эффект ЭЛДОР, обусловленный W_n-механизмом, мал и возрастает с понижением температуры пропорционально $(\eta/T)^2$, достигая при $\omega_n\tau_c>1$ максимального значения.

Приведенное рассмотрение относилось к разбавленным спин-системам, в которых отсутствует поступательная диффузия в масштабе времени T_{1e}. Диффузия вызывает импульсный спиновый обмен при столкновении парамагнитных частиц. Выравнивание заселенностей зеемановских уровней при спиновом обмене частиц П и П′ можно представить как результат двойных переходов:

$$^2\Pi_{+1/2} + {}^2\Pi'_{-1/2} \rightleftharpoons {}^2\Pi_{-1/2} + {}^2\Pi'_{+1/2}, \quad (14)$$

где верхний и нижний индексы указывают мультиплетность и значение спин-проекции.

Концентрации частиц $^2\Pi_{\pm 1/2}$ и $^2\Pi'_{\pm 1/2}$ связаны с полной концентрацией N соотношениями $\Pi_{\pm} = (N/4)(1 \pm \rho)$, $\Pi'_{\pm} = (N/4)(1 \pm \rho')$ (ρ, ρ' — разности заселенностей уровней этих частиц соответственно). Для системы (14) выражение для скорости спинового обмена [16, 20] имеет вид [ср. с (2)]:

$$(\partial\rho/\partial t)_{ex} = (-\partial\rho'/\partial t)_{ex} = -\omega_{ex}(\rho - \rho'), \qquad (15)$$

где ω_{ex} — частота обмена.

Добавляя (15) в уравнения баланса, находим эффект ЭЛДОР, обусловленный ω_{ex}-механизмом:

$$R_{ex}^{\infty} = \omega_{ex}/(W_e + \omega_{ex}). \qquad (16)$$

Частота импульсного спинового обмена в растворе связана [12] с частотой столкновений радикалов ω_d соотношением

$$\omega_{ex} = {}^1/_2\omega_d J_p^2 \tau_p^2/(1 + J_p^2\tau_p^2), \qquad (17)$$

где J_p — интеграл обменного взаимодействия за время столкновения τ_p.

Значение ω_d определяется концентрацией радикалов и константой скорости диффузионно-контролируемой реакции (14):

$$\omega_d = 4\pi D a_d N = {}^2/_3 kTN/\eta. \qquad (18)$$

В (18) использовано соотношение Стокса между коэффициентом диффузии D и η; поперечник столкновения a_d принят равным кинематическому радиусу. Из (16) и (18) следует, что при ω_{ex}-механизме эффект ЭЛДОР не зависит от η и T, возрастая с ростом N, т. е. этот механизм преобладает при более высоких температурах, сменяясь W_n-механизмом с уменьшением T.

Спиновый обмен уменьшает эффект ДЭЯР, обусловленный как W_n-, так и W_x-механизмом. При $\omega_{ex} \gg W_n$, W_x ДЭЯР не наблюдается. Эффекты ДЭЯР и ЭЛДОР при различных соотношениях скоростей релаксационных процессов приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1. Двойные резонансы в спин-системе

Механизм	Соотношение скоростей релаксации	Эффект: ДЭЯР	Эффект: ЭЛДОР
W_n	$W_e \geqslant W_n \gg W_x$, W'_x	$-\dfrac{W_e W_n}{2(W_e + W_n)^2}$	$\dfrac{W_n}{2W_e + W_n}$
W_x	$W_e \geqslant W_x \gg W'_x$, W_n	$\dfrac{W_x}{W_e}$	$\dfrac{W'_x}{W_e}$
ω_{ex}	$W_e \geqslant \omega_{ex} \gg W_n$, W_x, W'_x	0	$\dfrac{\omega_{ex}}{W_e + \omega_{ex}}$

Таблица 6.2. Эффект ЭЛДОР при W_n-механизме [13]
($S = {}^1/_2$, $J = 1$, $b = W_n/W_e$)

m_J: линия наблюдения	m_J: линия накачки	R^{∞}: $I = 1$, без насыщения	R^{∞}: $I = 1$, с насыщением	R^{∞}: $I_1 = I_2 = {}^1/_2$, без насыщения	R^{∞}: $I_1 = I_2 = {}^1/_2$, с насыщением
0	± 1	$\dfrac{b + b^2}{1 + 3b + b^2}$	$\dfrac{b}{1 + 3b}$	$\dfrac{b + 2b^2}{1 + 4b + 2b^2}$	$\dfrac{b}{1 + 4b}$
± 1	0	$\dfrac{b}{1 + b}$	$\dfrac{b + 2b^2}{1 + 4b + 3b^2}$	$\dfrac{2b}{1 + 2b}$	$\dfrac{2b + 6b^2}{1 + 6b + 8b^2}$
± 1	∓ 1	$\dfrac{b^2}{1 + 3b + b^2}$	$\dfrac{b^2}{1 + 3b + 2b^2}$	$\dfrac{2b^2}{1 + 4b + 2b^2}$	$\dfrac{2b^2}{1 + 4b + 4b^2}$

Перейдем к рассмотрению более сложных спин-систем. Расчет насыщения в многоуровневых системах, основанный на решении уравнений баланса, проведен в [22]. Такое рассмотрение справедливо, если отсутствует перекрывание линий различных переходов и каждая из линий характеризуется временами спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1 релаксации, т. е. имеет лоренцеву форму. Перечисленные условия отвечают описанию спин-системы уравнениями Блоха [21]*.

Вероятности релаксационных переходов описываются соотношениями (6)—(9) с соответствующими изменениями числовых коэффициентов, зависящих от S, суммарного ядерного спина J и их проекций m_S и m_J [16, 18]. Вследствие зависимости W_n и W_e от m_J эффект ЭЛДОР при W_n-механизме также зависит от m_J. В качестве примера в табл. 6.2 приведены значения эффекта для системы с $S = {}^1/_2$, $J = 1$, что соответствует, в частности, нитроксильным радикалам, в которых неспаренный электрон взаимодействует с ядром азота ^{14}N со спином, равным 1. В спектре ЭПР такого радикала наблюдаются три линии с $m_J = -1, 0, +1$. Когда разность частот накачки и наблюдения равна одному сверхтонкому интервалу, регистрируются две линии ЭЛДОР ($m_J = 0, -1$ при накачке переходов с $m_J = +1, 0$ соответственно), для которых $R^{\infty} \approx W_n/W_e$ (при $R^{\infty} \ll 1$). Когда разность частот равна удвоенному интервалу, спектр ЭЛДОР состоит из одной более слабой линии с $R^{\infty} \approx (W_n/W_e)^2$.

* Как показано в [18], в спектрах ЭПР сложных спин-систем, содержащих несколько эквивалентных ядер, имеется частотное вырождение, и компоненты являются суммой лоренцевых линий, относящихся к различным переходам и имеющих в общем случае различные значения T_1 и T_2. При этом условия применимости уравнений баланса могут нарушаться. Этот вопрос, однако, до настоящего времени экспериментально не исследован.

В табл. 6.2 показано также, что эффект ЭЛДОР уменьшается в условиях насыщения наблюдаемого перехода. В системах с несколькими эквивалентными ядрами R^∞ зависит не только от m_J, но и от вырождения соответствующих уровней. Из табл. 6.2, в которой приведены значения R^∞ для двух спин-систем с $J=1$ ($I=1$, $I_1=I_2={}^1/_2$), видно, что во втором случае эффект ЭЛДОР при $R\ll 1$ примерно вдвое больше при насыщении перехода с $m_J=0$, чем переходов с $m_J=\pm 1$. Более подробный расчет эффекта ЭЛДОР для систем с эквивалентными ядрами дан в [1].

В отличие от W_n-механизма спиновый обмен в условиях «сильных» столкновений, определяемых условием $J_p\tau_p\gg 1$ в соотношении (17), не зависит от m_J, благодаря чему эффект ЭЛДОР в многоуровневых системах при ω_{ex}-механизме не зависит, в частности, от числа сверхтонких интервалов, разделяющих линии накачки и наблюдения.

Рассмотрим ЭЛДОР в спектре ЭПР, состоящем из неоднородно-уширенных линий. Наиболее частой причиной неоднородного уширения в спектрах ЭПР твердых матриц является слабое СТВ электронного спина с ядерными спинами окружающих молекул матрицы. Это СТВ приводит также к появлению в спектре ЭПР линий запрещенных переходов, частоты которых (ω_f) в спин-системе с $S=I={}^1/_2$ равны (см., например, [23]):

$$\omega_f = \omega_e \pm \omega_n. \qquad (19)$$

Насыщение запрещенных переходов, связанных с одновременным изменением проекций спинов электрона и протона матрицы («флип-флоп»-процессом), вызывает появление «матричного» ЭЛДОР при разности частот накачки и наблюдения, приблизительно равной зеемановской частоте протона. Насыщение происходит на частоте ω_f, а наблюдение — на частоте разрешенного перехода, равной $\omega_e\pm|A_\parallel|/2$ ($A_\perp$ — поперечная составляющая тензора СТВ). Механизмы возникновения «матричного» ЭЛДОР и ДЭЯР аналогичны [24]. СТВ вызывает смешивание состояний с одинаковыми значениями m_S и различными m_J, создавая конечную вероятность запрещенных переходов W_f по сравнению с разрешенными W_a [23]:

$$W_f/W_a \approx (A_\perp/\omega_n)^2, \qquad \omega_n > A = \sqrt{A_\parallel^2 + A_\perp^2}. \qquad (20)$$

При $A>\omega_n$ это отношение уменьшается: $W_f/W_a\approx(\omega_n/A)^2$. Для ядер парамагнитной частицы $A\gg\omega_n$, так что W_f малы. В молекулярных кристаллах и стеклах характерные расстояния, определяющие диполь-дипольное СТВ с ядрами ближайшего окружения, близки к ван-дер-ваальсовым (0,3—0,35 нм), так что $A<\omega_n$. Поскольку A быстро уменьшается с ростом расстояния, в формировании «матричного» ЭЛДОР принимают участие только протоны ближайшего окружения. Схема «матричного» ЭЛДОР представлена на рис. 6.2. Разность частот запрещенных и разрешенных переходов ($\omega_n\pm|A_\parallel|/2$) близка к ω_n, так что при $|A_\parallel|$, превышающем однородную ширину линии ЭПР Δ_0, наблюдаются две линии ЭЛДОР с расщеплением $A_\parallel$. Поскольку число участвующих в ЭЛДОР протонов n достаточно велико, при не слишком малых $|A_\parallel|/\omega_n$ становятся возможными запрещенные переходы с одновременным изменением проекций двух и более ядерных спинов, чему соответствуют линии ЭЛДОР при $2\omega_n$, $3\omega_n$ и т. д. Насыщение перехода ($-{}^1/_2$, m_J-1; ${}^1/_2$, m_J) с частотой $\omega_e+\omega_n+(2m_J-1)|A_\parallel|/2$ изменяет заселенности уровней двух разрешенных переходов ($-{}^1/_2$, m_J-1; ${}^1/_2$, m_J-1) и ($-{}^1/_2$, m_J; ${}^1/_2$, m_J), имеющих частоты $\omega_e+(m_J-1)|A_\parallel|$ и $\omega_e+m_J|A_\parallel|$ (см. рис. 6.2). Это означает, что линии «матричного» ЭЛДОР дополнительно уширены по сравнению с шириной отдельной линии (спин-пакета), равной Δ_0, на величину $A_\parallel$. Поскольку в неоднородно-уширенных спектрах ЭПР $\Delta_0>|A_\parallel|$, это дополнительное уширение оказывается относительно малым и ширина линий «матричного» ЭЛДОР определяется шириной спин-пакета. «Матричный» эффект ЭЛДОР зависит от вероятности запрещенного перехода, в которую, как и в соотношение (6) для W_n, входит фактор $\tau_c/(1+\omega_n^2\tau_c^2)$, имеющий максимум при $\omega_n\tau_c=1$. На этой особенности матричных линий основан метод независимого определения τ_c из температурной зависимости их интенсивности.

Эффект ЭЛДОР, обусловленный вращением радикала (R-механизм), возникает благодаря анизотропии g-тензора и тензора СТВ. Поскольку оси обоих тензоров жестко связаны с геометрической структурой радикала, при его вращении происходит перенос насыщения между переходами, соответствующими различным ориентациям радикала в неупорядоченном (аморфном) веществе, набор которых формирует контур неоднородно-уширенной линии. При аксиальной симметрии g-тензора между разностью частот наблюдения и накачки и углом поворота радикала θ

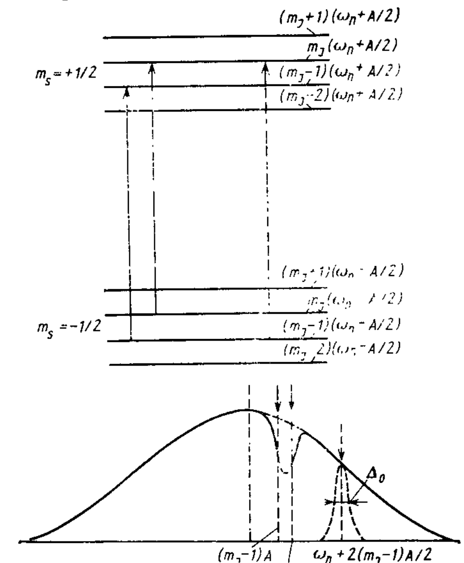


Рис. 6.2. Схема сверхтонких уровней, поясняющая возникновение «матричного» ЭЛДОР. [Участки спектра, соответствующие частотам разрешенных (сплошные линии) и запрещенных переходов (пунктир), показаны на фоне неоднородно-уширенной линии ЭПР.]

имеется простая связь:

$$f_0 - f_p = (f_\perp - f_\parallel)\cos^2\theta, \qquad (21)$$

где $f_\perp$ и $f_\parallel$ — резонансные частоты, соответствующие главным значениям g-тензора ($g_\perp$ и $g_\parallel$).

В условиях некоррелированных поворотов на различные углы эффект ЭЛДОР определяется вероятностью поворота на выбранный угол $W(\theta)$ за время спин-решеточной релаксации:

$$R^\infty \approx W(\theta)\, T_{1e}/[1 + W(\theta)\, T_{1e}], \qquad (22)$$

так что из зависимости R^∞ от $f_0 - f_p$ может быть непосредственно найдена относительная вероятность поворота на различные углы и установлен механизм медленных молекулярных вращений, в частности спектр времени корреляции, характерный для веществ в аморфном состоянии. Соотношение, аналогичное (22), описывает эффект ЭЛДОР и в случае большой анизотропии СТВ. Условие его применимости состоит в том, что анизотропия одного из тензоров должна быть намного больше сверхтонких расщеплений на ядрах матрицы.

6.3. ФОРМА ЛИНИЙ

Для регистрации ЭЛДОР обычно используется частотная модуляция z-компоненты магнитного поля:

$$H_z = H + H_m \cos\omega_m t, \qquad (23)$$

где H — напряженность магнитного поля, медленно сканируемого через резонанс; H_m и ω_m — амплитуда и частота модуляции.

Рассмотрим ЭЛДОР в спектре ЭПР, состоящем из двух однородно-уширенных линий с резонансными частотами ω_1 и ω_2, характеризуемых одинаковыми значениями T_1 и T_2 и связанных процессом перекрестной релаксации с временем T_{12}. Частоты накачки и наблюдения выберем близкими к $\omega_1/(2\pi)$ и $\omega_2/(2\pi)$ соответственно. В системе координат, вращающейся с частотой наблюдения $2\pi f_0$, поперечные компоненты намагниченности, связанной с накачкой, осциллируют с частотой $2\pi|f_0 - f_p|$ и при выполнении условия

$$2\pi\,|f_0 - f_p|\, T_2 \gg 1, \qquad (24)$$

усредняются до нуля, так что связь между спин-системами обусловлена только передачей насыщения продольной компоненты намагниченности за счет перекрестной релаксации [25, 26]. При выполнении условия (24) справедливы уравнения Блоха:

$$\begin{gathered} dX_0/d\tau + X_0 + (d_0 + 2h_m\cos\Omega\tau)\, Y_0 = 0,\\ dY_0/d\tau + Y_0 - (d_0 + 2h_m\cos\Omega\tau)\, X_0 + h_0 Z_0 = 0,\\ dZ_0/d\tau + (\beta + \nu)\, Z_0 - h_0 Y_0 - \nu Z_p = 0, \end{gathered} \qquad (25)$$

где X_0, Y_0, Z_0 — компоненты вектора намагниченности наблюдаемой спин-системы.

Аналогичные уравнения описывают X_p, Y_p, Z_p насыщаемой спин-системы. В (25) использованы обозначения:

$$\begin{gathered} \tau = t/T_2, \quad \beta = T_2/T_1, \quad \nu = T_2/T_{12}, \quad h_0 = \gamma H_{10} T_2, \quad h_p = \gamma H_{1p} T_2,\\ h_m = {}^1/_2\gamma H_m T_2, \quad \Omega = \omega_m T_2, \quad d_0 = (\omega_1 - 2\pi f_0)\, T_2,\\ d_p = (\omega_2 - 2\pi f_p)\, T_2. \end{gathered} \qquad (26)$$

(H_{10} и H_{1p} — напряженности СВЧ-полей наблюдения и накачки). Из стационарного решения (25) находим эффект ЭЛДОР, равный относительному изменению Y_0 при включении накачки h_p, в случае $\Omega = 0$ и при отсутствии насыщения наблюдаемого перехода:

$$R = \frac{\nu}{\beta + \nu}\;\frac{s}{1 + d_p^2 + s}\;\frac{1}{1 + d_0^2}. \qquad (27)$$

Первый сомножитель в (27) описывает эффект ЭЛДОР при бесконечной мощности накачки, а второй определяет зависимость R от нее через параметр насыщения:

$$s = h_p^2\,\frac{\beta + \nu}{\beta(2\beta + \nu)} = \gamma^2 H^2_{1p} T_2 T_1^*. \qquad (28)$$

Входящее в (28) время продольной релаксации T_1^* учитывает изменение T_1, обусловленное перекрестной релаксацией:

$$T_1^* = T_1\,(T_{12} + T_1)/(T_{12} + 2T_1). \qquad (29)$$

Фактор насыщения линии накачки в ее центре ($d_p = 0$) равен

$$z_p = (1 + d_p^2)^{-1}, \qquad (30)$$

так что эффект ЭЛДОР в центре линии наблюдения при $d_p = d_0 = 0$ можно представить в виде

$$R = R^\infty\,(1 - z_p). \qquad (31)$$

Соотношения (27) и (31) показывают, что R^{-1} линейно связано с величиной, обратной мощности накачки $P(P \sim H^2_{1p})$. Построение R^{-1} как функции P^{-1} обычно используется для определения R^∞. Согласно (27) форма линии ЭЛДОР является произведением лоренцевых линий накачки и наблюдения с учетом уширения последней при насыщении. Из соотношения (27) видно, что возможны два способа регистрации, называемые полевым и частотным ЭЛДОР. В полевом ЭЛДОР $f_0 - f_p$ поддерживается постоянной, а изменение расстроек d_0 и d_p осуществляется сканированием магнитного поля H, т. е. обеих резонансных частот ω_1 и ω_2. Между H, d_0 и d_p в полевом ЭЛДОР имеется связь:

$$d_0 = (\gamma H - \omega_1)\, T_2, \qquad d_p - d_0 = [\omega_1 - \omega_2 - 2\pi(f_0 - f_p)]\, T_2. \qquad (32)$$

В частотном ЭЛДОР условия резонанса в выбранной точке линии ω_2 поддерживаются постоянными ($d_p = \mathrm{const}$), а d_0 изменяется с частотой наблюдения. Из (27) следует, что форма однородно-уширенной линии частотного ЭЛДОР совпадает с формой линии ЭПР.

При малых амплитудах и низких частотах модуляции регистрируемая на частоте модуляции первая гармоника имеет форму производной линии поглощения. Форма линии ЭЛДОР в тех же условиях описывается [27, 28] соотношением

$$R'(d_0, d_p) = R^{\infty} \frac{s}{(1 + d_0^2)(1 + s + d_p^2)} \left(\frac{d_0}{1 + d_0^2} + \frac{d_p}{1 + s + d_p^2} \right). \quad (33)$$

Согласно (33) линия частотного ЭЛДОР симметрична только при $d_p = 0$, когда она совпадает с производной линии ЭПР. При $d_p \neq 0$ линия ЭЛДОР является суммой четной и нечетной функций. Изменения формы линии обусловлены одновременной модуляцией резонансных условий как для наблюдаемой, так и насыщаемой линии. Линии полевого ЭЛДОР симметричны только при $2\pi(f_0 - f_p) = \omega_1 - \omega_2$.

Модуляционные искажения линий ЭПР возникают при частотах модуляции, сравнимых с T_1^{-1} и T_2^{-1}, и приводят к уменьшению интенсивности сигнала в фазе с модуляцией (синфазной компоненты) и появлению сигнала с фазовым сдвигом на 90°. Поскольку при малом эффекте ЭЛДОР форма наблюдаемой линии незначительно изменяется при включении накачки, даже при больших модуляционных искажениях линии ЭПР эффект ЭЛДОР, определяемый их относительным изменением, сравнительно малочувствителен к этим искажениям. Последнее в большей мере относится к сигналам дисперсии ЭЛДОР [изменению X_0 в уравнениях (25)], чем к сигналам поглощения [29]. Как показывает численное решение уравнений Блоха, уменьшение синфазного сигнала ЭЛДОР не превышает двух раз при изменении Ω от 0,1 до 2. На рис. 6.3 показано также изменение 90°-ной компоненты поглощения и обеих компонент дисперсии с ростом частоты модуляции. Увеличение параметра насыщения уменьшает модуляционные искажения, так что при нахождении R^{∞} их практически удается избежать вплоть до $\Omega = 1$.

Перейдем к рассмотрению ЭЛДОР в спин-системах с неоднородно-уширенными линиями. Каждая из таких линий является огибающей спектра сверхтонких компонент (спин-пакетов), обусловленных, в частности, ядрами с малым СТВ, например протонами матрицы. Перекрестная релаксация в такой системе

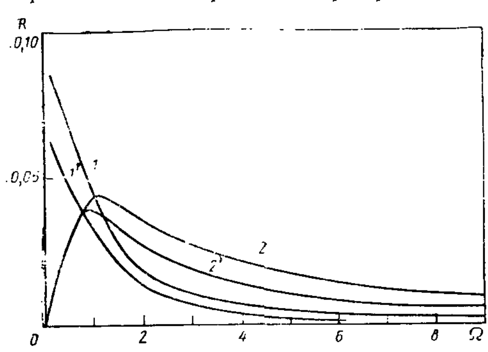


Рис. 6.3. Зависимости эффекта ЭЛДОР для первых гармоник сигналов поглощения (*1*, *2*) и дисперсии (*1'*, *2'*) от частоты модуляции магнитного поля:

1, *1'* — синфазные компоненты; *2*, *2'* — 90°-ные компоненты ($\nu = 0{,}5$, $\beta = 1$, $h_p = 3$)

возможна как между спин-пакетами внутри каждой из линий, так и спин-пакетами различных линий, отвечающими одному и тому же значению суммарной спин-проекции протонов (m_H). В первом случае происходит перенос насыщения по контуру каждой из линий, а во втором — между спин-пакетами с одинаковыми m_H. Второй случай реализуется в растворах нитроксильных радикалов, где ЭЛДОР на протонах мал, а обусловлен W_n-процессом для ядер азота (см. разд. 6.4). Примеры переноса насыщения между переходами, образующими неоднородно-уширенную линию*, рассмотрены в разд. 6.7.

При накачке неоднородно-уширенной линии, состоящей из невзаимодействующих спин-пакетов, происходит насыщение каждого из них в соответствии с расстройкой его центра относительно f_p, так что форма линии ЭЛДОР определяется суммированием эффектов для отдельных спин-пакетов на частоте f_0:

$$R(x, u) = s \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[h(x - z)]^2 dz}{(1 + z^2)[1 + s + (z + u)^2]}, \quad (34)$$

где $u = 2\pi T_2(\Delta f - \Delta f_0)$ ($\Delta f = f_0 - f_p$ — разность частот наблюдения и накачки; $\Delta f_0 = f_1^0 - f_2^0$ — расщепление между центрами неоднородно-уширенных линий, равное разности частот спин-пакетов с одним и тем же значением m_H); $x = 2\pi T_2(f_0 - f_1^0)$ ($f_0 - f_1^0$ — расстройка частоты наблюдения относительно центра огибающей); $h(z)$ — функция распределения спин-пакетов, принятая одинаковой для наблюдаемой и накачиваемой линий**.

Для узких спин-пакетов и малых расстроек (x, u малы по сравнению с шириной огибающей) можно в существенной для интегрирования области разложить $h^2(z)$ в ряд, что позволяет представить (34) в виде

$$R(x, u) = R^{\infty} s [h^2(x) \psi_1(u) + 2h(x)(dh/dx) \psi_2(u)],$$

$$\psi_1(u) = \frac{\pi}{(s + u)^2 + 4u^2} \left(s + u^2 + \frac{s - u^2}{s + 1} \right). \quad (35)$$

$$\psi_2(u) = \frac{\pi}{(s + u)^2 + 4u^2} \frac{u}{\sqrt{s + 1}} (u^2 + 1 + \sqrt{s + 1}).$$

Первая гармоника сигнала на частоте модуляции описывается соотношением

$$R'(x, u) = 2R^{\infty} s \left\{ h(x) \frac{dh}{dx} \psi_1(u) + \left[\left(\frac{dh}{dx} \right)^2 + h \frac{d^2h}{dx^2} \right] \psi_2(u) \right\}. \quad (36)$$

---

* Передачу насыщения между группами спинов с различными зеемановскими частотами иногда называют спектральной диффузией. Поскольку под этим понятием, как и в случае перекрестной релаксации, объединяются весьма различные процессы (от модуляции электронных спин-спиновых взаимодействий случайными изменениями спин-проекции [30, гл. 3] до передачи спиновой энергии в результате электронно-ядерных переходов [26]), в данной работе нет необходимости в этом термине.

** Хотя формально суммирование вкладов спин-пакетов аналогично механизму «смещенных» спин-пакетов в ДЭЯР [1, 15], в данном случае эффект ЭЛДОР обусловлен только перекрыванием спин-пакетов, тогда как ДЭЯР определяется их взаимодействием.

Соотношение (36) при $u=\text{const}$ описывает форму линии полевого ЭЛДОР, а при $x+u=\text{const}$ — частотного ЭЛДОР. Из (36) видно, что форма линий в этих случаях совершенно различна. В полевом ЭЛДОР форма линии соответствует огибающей, а в частотном ЭЛДОР определяется шириной спин-пакета. Когда наблюдение проводится в максимуме неоднородно-уширенной линии, где $dh/dx=0$, форма линии ЭЛДОР определяется нечетной функцией $\psi_2(u)$ и по форме напоминает производную спин-пакета. При $dh/dx\neq0$ линия частотного ЭЛДОР описывается четной функцией $\psi_1(u)$. Линии частотного ЭЛДОР уширяются с ростом параметра насыщения. Например, при $s=3$ ширина линии ЭЛДОР между точками максимального наклона в 1,2 раза больше ширины спин-пакета.

Рассмотренное насыщение неоднородно-уширенной линии соответствует созданию в ее контуре «провала» на частоте накачки (см., например, [6, 31]), который после выключения накачки исчезает, не искажая остальную часть линии вследствие отсутствия взаимодействия между спин-пакетами за время T_{1e}. Благодаря эффекту ЭЛДОР, связывающему две неоднородно-уширенные линии, этот «провал» наблюдается в контуре одной линии, когда он создается в другой.

Сигнал матричного ЭЛДОР наблюдается на фоне рассмотренного выше сигнала перекрывающихся спин-пакетов и описывается соотношениями (35) и (36) при замене в них u на $u+\omega_H T_2$ ($\omega_н$ — протонная зеемановская частота). Отношение сигналов уменьшается с ростом ширины спин-пакета. В полевом ЭЛДОР матричная линия маскируется контурной линией при $\omega_H T_2<5$ и ее относительной интенсивности, равной 0,1. В частотном ЭЛДОР матричная линия с той же интенсивностью наблюдается вплоть до $\omega_H T_2\approx3$, когда частота наблюдения находится в максимуме огибающей.

6.4. ТЕХНИКА ЭЛДОР

В спектрометрах ЭЛДОР имеются два источника СВЧ-мощности (накачки и наблюдения) и соответственно им две регистрирующие системы. Для проведения экспериментов ЭЛДОР необходимо, чтобы частоты клистронов накачки и наблюдения перестраивались в широком диапазоне (вплоть до 500 МГц). Это требование не позволяет использовать узкополосные датчики сигнала, например объемные резонаторы, как в спектрометрах ЭПР.

Хайд с сотр. [4, 13] предложили бимодальный резонатор, состоящий из двух полуволновых отрезков прямоугольного волновода, ортогональных друг к другу, в которых возбуждаются моды TE_{103}. Средняя часть резонатора размером в две полуволны является общей. Тефлоновый настроечный винт, вводимый в резонатор, позволяет изменять частоту настройки соответствующей моды. Конструкция спектрометра ЭЛДОР с бимодальным резонатором описана в [13]. Несмотря на сложности изготовления такого резонатора и трудности его настройки даже в сравнительно небольшом диапазоне изменения частот ($\leqslant 80$ МГц), не удается предотвратить нестабильность в работе спектрометра, особенно при изменении температуры образца.

В отличие от бимодальных резонаторов замедляющие спирали являются широкополосными элементами, поэтому, используя их в качестве датчика сигнала, можно достигнуть расстроек между частотами накачки и наблюдения вплоть до 1 ГГц [32, 33].

Когда радиус спирали a и ее шаг h подчиняются неравенствам $h\ll2\pi a\ll\lambda/2$ (λ — длина волны в свободном пространстве), в спирали распространяется основная азимутально-симметричная волна с наибольшей амплитудой продольной компоненты магнитного поля H_z, направленной вдоль оси спирали. Именно эта компонента СВЧ-поля создает магнитный резонанс, когда ось спирали расположена перпендикулярно к оси постоянного магнита.

Выбор размеров спирали определяется условиями получения наибольшего коэффициента преобразования СВЧ-мощности P в поле ($\xi=H_z^2/P$) при допустимой неоднородности поля в объеме образца и затухании по длине спирали. Расчет параметров спиралей для измерений ЭЛДОР приведен в [32, 33]. Для образцов с низкими диэлектрическими потерями значения ξ для цилиндрических спиралей с неоднородностью поля, не превышающей 10%, составляют $(0{,}5-2)\cdot10^{-4}$ Т/Вт$^{1/2}$, т. е. сравнимы с соответствующей величиной для объемного резонатора.

Принципиальным недостатком спиралей является наличие электрической составляющей СВЧ-поля в образце, что создает трудности при измерениях эффекта ЭЛДОР в образцах с заметными диэлектрическими потерями. Вызываемое ими поглощение СВЧ-мощности в образце затрудняет его термостатирование.

Конструкция датчика ЭЛДОР с проходной цилиндрической спиралью показана на рис. 6.4, *а*. Для согласования с волноводами три крайних витка с обеих сторон спирали имеют растянутый шаг и приварены к антеннам, которые, в свою очередь, впаяны в латунные дроссели *D*. Для придания жесткости спиральный резонатор (без дросселей) крепят к трем керамическим опорам. В качестве согласователей используются волноводы с плавно уменьшающимся сечением и подвижными короткозамкнутыми поршнями.

Блок-схема спектрометра ЭЛДОР со спиральным резонатором показана на рис. 6.4, *б*. Спектрометр состоит из каналов наблюдения, накачки, измерения разности частот и согласователя с датчиком сигнала. В канале наблюдения отражательный клистрон *1* мощностью 70 мВт стабилизирован по перестраиваемому объемному резонатору, задающему частоту наблюдения. Для накачки используются клистроны *1′* мощностью до 5 Вт.

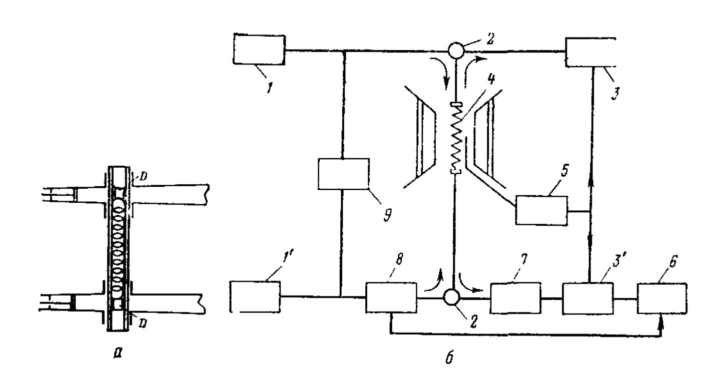


Рис. 6.4. Конструкция датчика ЭЛДОР с проходной цилиндрической спиралью (*а*) и блок-схема спектрометра ЭЛДОР (*б*):

1 и *1'* — клистроны наблюдения и накачки, стабилизованные по частотам перестраиваемых объемных резонаторов; *2* — циркуляторы; *3*, *3'* — блоки синхронного детектирования сигналов накачки и наблюдения на частоте 100 кГц; *4* — датчик сигнала; *5* — модулятор магнитного поля на частоте 100 кГц; *6* — блок синхронного детектирования сигнала ЭЛДОР на частоте 80 Гц; *7* — перестраиваемый резонансный фильтр на частоте накачки с регулируемыми отверстиями связи; *8* — модулятор накачки на частоте 80 Гц; *9* — частотомеры, измеряющие частоты клистронов

Мощность накачки модулируется на частоте 80 Гц ферритовым модулятором *8*. СВЧ-Мощности из обоих каналов поступают через циркуляторы *2* во встречных направлениях в спиральный резонатор *4*. Для подавления «паразитного» сигнала накачки в канале наблюдения введен дополнительный фильтр *7*, настраиваемый на частоту накачки. В блоке регистрации сигнала накачки *3* производится усиление и детектирование сигнала ЭПР на частоте магнитной модуляции 100 кГц. В блоке регистрации сигнала наблюдения после усиления и синхронного детектирования на той же частоте сигнал ЭЛДОР усиливается и синхронно детектируется на частоте 80 Гц. Автоматическая развертка частоты осуществляется реверсивными двигателями, перестраивающими объемные резонаторы. Развязка каналов накачки и наблюдения определяется качеством циркуляторов *2* и *9* и при нулевой расстройке превышает 20 дБ по мощности. При разности частот, равной 5—25 МГц, развязка между каналами равна 35 дБ, что позволяет измерять сигнал ЭЛДОР при соотношении мощности накачки и наблюдения до 20 дБ. При большей расстройке развязка каналов больше 50 дБ. Использование низкочастотной модуляции мощности накачки позволяет измерять малые эффекты ЭЛДОР (вплоть до 0,005) на фоне линий ЭПР.

В спектрометре ЭЛДОР, предложенном Хауссером с сотр. [34], используются цилиндрическая замедляющая спираль для накачки и объемный резонатор для наблюдения.

Наряду со стационарными спектрометрами ЭЛДОР описаны конструкции с импульсным насыщением [35, 36], основная область применения которых заключается в измерении времен спиновой релаксации. В [37] описаны измерения ЭЛДОР

в электронном спиновом эхе. Переход от линии накачки к линии наблюдения производится после действия возбуждающего эхо импульса в результате скачка постоянного магнитного поля.

6.5. СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В ЖИДКОСТЯХ

Начало этому направлению в радиоспектроскопии ЭЛДОР положила работа, выполненная Хайдом с сотр. в 1968 г. [13]. Была изучена зависимость эффекта ЭЛДОР в растворе нитроксильного радикала

O
Me Me
Me Me
N—O·
I

от его концентрации N и температуры. Спектр ЭПР радикала состоит из трех линий равной интенсивности с расщеплением 44 МГц, соответствующих спин-проекции ядерного спина ^{14}N, равной —1, 0, +1. При разности частот наблюдения и накачки (f_0—f_p), равной 44 МГц, спектр полевого ЭЛДОР состоит из двух линий, а при удвоенном значении этой разности — из од-

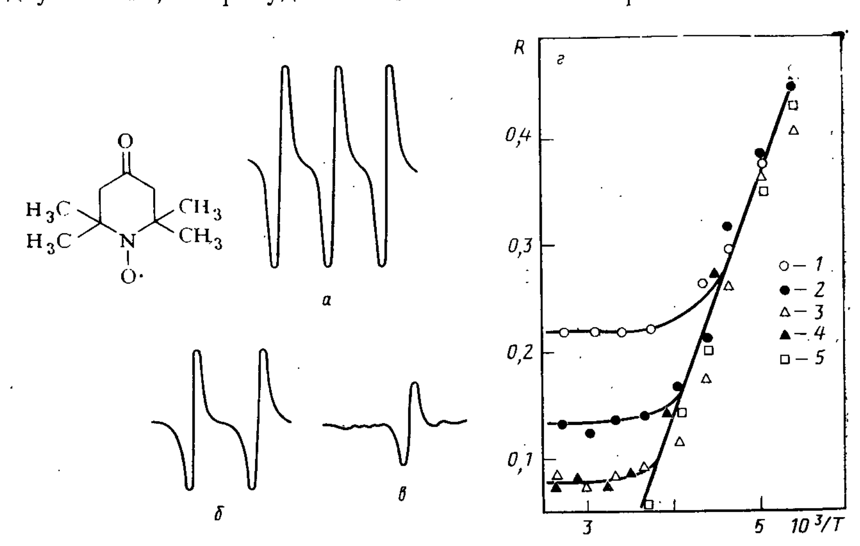


Рис. 6.5. Спектр ЭПР нитроксильного радикала (*а*), спектры полевого ЭЛДОР при расстройке частот накачки и наблюдения, равной одному (*б*) и двум (*в*) сверхтонким интервалам, и температурная зависимость эффекта ЭЛДОР (*г*) в растворах с различной концентрацией нитроксильного радикала в этилбензоле:

1 — 10^{-2} *М*; *2* — 10^{-3} *М*; *3* — $3\cdot10^{-4}$ *М*; *4* — 10^{-4} *М*; *5* — $3\cdot10^{-5}$ *М*. Накачка $m_I=0$, наблюдения $m_I=+1$

ной, отвечающей наблюдению перехода с $m_I=+1$ при накачке перехода с $m_I=-1$ (рис. 6.5). Наблюдалось [13] значительное подавление наблюдаемой линии (значения R от 0,1 до 0,4) уже при сравнительно невысоких мощностях СВЧ-накачки (до 0,2 Вт). Найденные в [13] зависимости $R(N, T)$ показаны на рис. 6.5 и указывают на наличие двух различных механизмов ЭЛДОР, в одном из которых (высокотемпературном) R не зависит от T и пропорционально N, а в другом R^{-1} имеет аррениусовскую температурную зависимость, но не зависит от N. В высокотемпературной области значения R оказались одинаковыми при f_0-f_p, равных 44 и 88 МГц, а в аррениусовской области R уменьшается в 2—3 раза при удвоении f_0-f_p. Эти данные полностью соответствуют ω_{ex}- и W_n-механизмам ЭЛДОР, рассмотренным в разд. 6.2. Переход от W_n-механизма к обменному при повышении температуры (с соответствующим уменьшением вязкости раствора) и концентрации радикалов обусловлен увеличением частоты их столкновений.

Область перехода от W_n- к ω_{ex}-механизму была более подробно изучена в [38], где найдено, что R в этой области имеет минимум. Наличие минимума количественно согласуется с соотношением (9). Время спин-решеточной релаксации нитроксильного радикала в растворе составляет:

$$T_{1e}^{-1}=\tau_c^{-1}\left(6{,}4\cdot10^{-6}+1{,}8\cdot10^{-5}\,\frac{\omega_e^2\tau_c^2}{1+\omega_e^2\tau_c^2}\right). \qquad (37)$$

При расчете коэффициентов использованы числовые значения параметров [8, 19]: $A_\parallel=86{,}8$ МГц; $A_\perp=14{,}6$ МГц; $g_{xx}=2{,}0089$; $g_{yy}=2{,}0061$; $g_{zz}=2{,}0027$. Из соотношений (15) — (17) и (37) следует, что R_{ex}^∞ должно уменьшаться с ростом τ_c, т. е. с понижением температуры в области $\omega_e\tau_c\approx1$. Пользуясь этими соотношениями, а также соотношением (11), из температурной зависимости $\omega_{ex}T_1$, найденной из данных ЭЛДОР, может быть вычислен кинематический радиус a нитроксильного радикала (см. рис. 6.5). Значение a, составляющее 0,16—0,17 нм, меньше геометрического радиуса радикала, что отражает специфику его движения в полостях жидкости, которое не сводится к гидродинамической модели Стокса — Эйнштейна с макроскопическим значением вязкости. Если принять значение a равным геометрическому (0,3 нм), микроскопическая вязкость толуола, характеризующая вращение радикала, оказывается в 4—6 раз меньше макроскопической, составляющей $2{,}5\cdot10^{-3}$ Па·с при 220 К, где $\omega_e\tau_c=1$.

Для исследования спинового обмена в области более низких температур, где $W_n>\omega_{ex}$, использована смесь нитроксильных радикалов с ядрами ^{14}N и ^{15}N [34]. Спектр ЭПР последнего состоит из двух линий, отвечающих переходам с $m_I=\pm1/2$. Эффект ЭЛДОР при насыщении (наблюдении) перехода с $m_I=0$ радикала с ^{14}N и наблюдении (насыщении) перехода с $m_I=1/2$

радикала с ^{15}N соответственно равен:

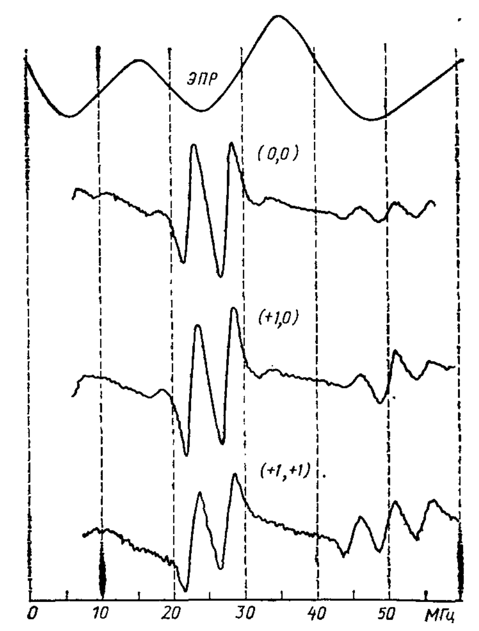
$$R^\infty(0,\,^1/_2)=\frac{\omega_{ex}}{3}\,\frac{2W_e+3W_n+\omega_{ex}+\omega'_{ex}}{(2W_e+\omega_{ex})(2W_e+W_n+{}^1/_3\omega_{ex}+\omega'_{ex})-{}^2/_3\omega_{ex}\omega'_{ex}},$$

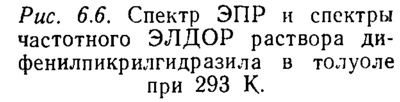
$$R^\infty(^1/_2,\,0)=\frac{\omega'_{ex}}{2}\,\frac{2W_e+2W_n'+\omega_{ex}+\omega'_{ex}}{(2W_e+\omega'_{ex})(2W_e+W_n'+\omega_{ex}+{}^1/_2\omega'_{ex})-{}^1/_2\omega_{ex}\omega'_{ex}}, \qquad (38)$$

где первый индекс относится к переходу накачки; W_n и W_n' — вероятности ядерных переходов для ^{14}N и ^{15}N; $\omega'_{ex}=\omega_{ex}N_2/N_1$; N_1 и N_2 — концентрации радикалов с ^{14}N и ^{15}N.

Из (38) следует, что эффект ЭЛДОР между различными радикалами слабо зависит от W_n и W_n' и определяется спиновым обменом. Согласно [34] соотношение (18) справедливо как при изменении температуры, так и при изменении макроскопической вязкости (в растворах различного состава). В то же время соотношение (12) во втором случае не выполняется. Авторы [34] предположили, что длинные молекулы минеральных масел, использованных в качестве вязких растворителей, сильнее препятствуют трансляционной диффузии, чем вращению, и соответствующая этому движению микроскопическая вязкость оказывается меньше.

Особенностью спектров ЭЛДОР нитроксильных радикалов в жидкостях является отсутствие эффектов, обусловленных СТВ неспаренного электрона с протонами. Причиной подавления этих взаимодействий является малость W_n/W_e для протонов по сравнению с ядрами азота, обладающими большой анизотропией тензора СТВ. Благодаря коротким временам ядерной релаксации ^{14}N, сверхтонкая структура наблюдается в спектрах ЭЛДОР и не проявляется в ДЭЯР. Напротив, малые скорости ядерной релаксации протонов позволяют наблюдать ДЭЯР. Таким образом, измерения ЭЛДОР и ДЭЯР являются взаимно дополняющими при анализе сверхтонкой структуры. ЭЛДОР удобен при измерениях больших констант СТВ




Рис. 6.6. Спектр ЭПР и спектры частотного ЭЛДОР раствора дифенилпикрилгидразила в толуоле при 293 К.

В скобках первая цифра: m_I — линии накачки, вторая: m_I — линии наблюдения. Не показана часть спектра ЭПР, симметричная относительно нулевой линии

(>5 МГц) в случае, когда наличие большого числа слабо связанных протонов приводит к плохо разрешенным спектрам ЭПР. Возможности ЭЛДОР были продемонстрированы в [39] на примере раствора радикала дифенилпикрилгидразила (ДФПГ):

Спектр ЭЛДОР обладает значительно более высоким разрешением, чем спектр ЭПР. Двум не эквивалентным ядрам азота N_α и N_β в спектре частотного ЭЛДОР соответствуют две линии при $f_0-f_p=22{,}22\pm0{,}02$ и $27{,}27\pm0{,}04$ МГц (рис. 6.6). Значения f_0-f_p непосредственно определяют изотропные константы СТВ A_α и A_β для N_α и N_β. Более слабые «комбинационные» линии ЭЛДОР наблюдаются при разностях частот, равных $2A_\alpha$, $2A_\beta$, $A_\alpha+A_\beta$, $2A_\beta-A_\alpha$, $2A_\alpha-A_\beta$, $2(A_\alpha-A_\beta)$. Эти линии относятся к нескольким последовательным флип-флоп-переходам одного из ядер, для каждого из которых выполняется правило отбора $\Delta m_\alpha=\pm1$, $\Delta m_\beta=0$ или $\Delta m_\alpha=0$, $\Delta m_\beta=\pm1$. Эффект ЭЛДОР для комбинационной линии пропорционален $(W_n/W_e)^\kappa$, где κ — число соответствующих ей последовательных флип-флоп-переходов.

Исследован [40] ЭЛДОР в растворе нитроксильного бирадикала с гибким мостиком, соединяющим радикальные фрагменты:

Измерения проведены при температурах, отвечающих значениям $\tau_c=10^{-9}\div10^{-10}$ с. Поскольку эффект ЭЛДОР для бирадикала в 2—3 раза больше, чем для радикала с той же концентрацией, он не определяется межмолекулярным спиновым обменом. В то же время отсутствие резкой зависимости R^∞ от температуры и числа сверхтонких интервалов не соответствует W_n-механизму и свидетельствует о том, что частота внутримолекулярного обмена неспаренных электронов имеет такую же температурную зависимость, как и $T_{1e}^{-1}\sim\tau_c^{-1}$. На основании этого совпадения в [40] предположено, что внутримолекулярный обмен в бирадикале обусловлен конформационным изгибом мостика, уменьшающим расстояние между радикалами. Следует отметить, что развитые в [40] представления о роли молекулярных движений оказались плодотворными для описания

механизма низкотемпературных быстрых, в том числе взрывных, твердофазных реакций в механически неравновесных стеклах [41], где лимитирующей стадией реакции является смещение реагентов, создающее удобную для реакции конфигурацию.

6.6. СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ И ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

Исследования радикалов в облученных органических кристаллах подтвердили существование рассмотренных выше механизмов ЭЛДОР и дали ряд интересных примеров применения этого метода в структурных исследованиях.

Клаф с сотр. [42] обнаружили, что радикалы, содержащие фрагмент $\dot{C}-CH_3$ (неспаренный электрон взаимодействует с β-протонами метильной группы), вместо ожидаемого октета эквидистантных линий равной интенсивности дают при гелиевых температурах спектр ЭПР, состоящий из семи линий с отношением интенсивностей 1 : 1 : 1 : 2 : 1 : 1 : 1. Этот необычный спектр был объяснен туннельным вращением метильной группы относительно С—С-связи. Протоны совершают колебания вблизи минимумов потенциала симметрии C_3. При достаточной высоте барьеров, разделяющих эти минимумы, переходы между положениями равновесия, т. е. вращения на угол $\pm2\pi/3$, не происходят, и основное вращательное состояние трижды вырождено. Наличие таких переходов, связанное с конечной высотой барьера заторможенного вращения, приводит к расщеплению основного состояния на два, имеющих симметрию A и E. Состоянию A соответствует переход без изменения фазы колебаний, а дважды вырожденному состоянию E — переход со сдвигом фазы на $\pm2\pi/3$. Разность энергий состояний A и E (в шкале частот) равна частоте туннельного вращения ν_t. В узком интервале температур рассмотренный спектр ЭПР переходит в обычный спектр для радикала с тремя эквивалентными протонами, состоящий из четырех линий 1 : 3 : 3 : 1. В этом спектре сверхтонкие интервалы вдвое больше, чем в начальном (рис. 6.7). Хотя изложенная модель не вызывала сомнений после детальных исследований спектров ЭПР и ДЭЯР, определение ν_t из спектров ЭПР оказалось затруднительным в связи с тем, что сверхтонкое расщепление слабо зависит от ν_t.

В радикале $\cdot C(CH_3)(COOH)_2$, образующемся в γ-облученных кристаллах метилмалоновой кислоты, $\nu_t\approx a$ [константы СТВ для β-протонов определяют по соотношению (11)], и в спектре ЭПР этого радикала наблюдаются слабые дополнительные линии, соответствующие изменению вращательного состояния одновременно с изменением электронного спина. Эти дополнительные линии образуют два квартета, расположенные симметрично по краям основного спектра, центр которого отделен от центров квартетов на величину ν_t (см. рис. 6.7). Сверх-

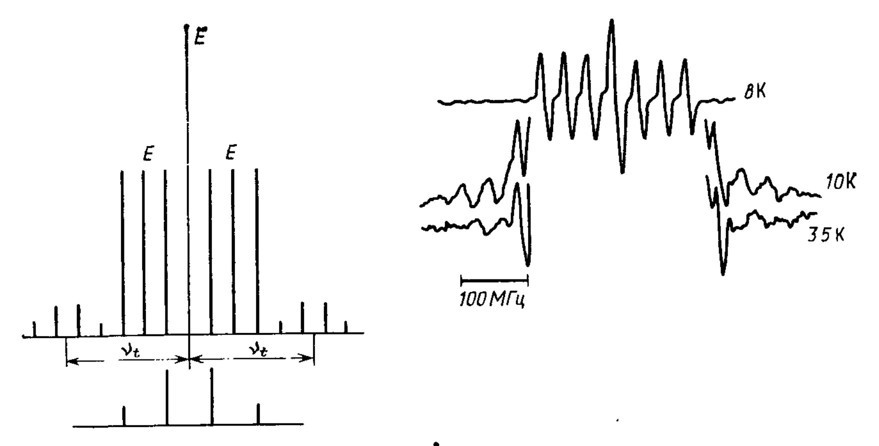


Рис. 6.7. Спектры ЭПР радикала $CH_3\dot{C}(COOH)_2$ в облученном кристалле метилмалоновой кислоты. (Масштаб боковых полос при 10 и 35 К увеличен по сравнению с основным спектром.)

тонкие расщепления в основном спектре и в квартетах одинаковы. Однако прямому экспериментальному определению ν_t из спектра ЭПР мешают сигналы примесей, маскирующие слабые дополнительные линии. Эту трудность удается преодолеть с помощью ЭЛДОР, поскольку в отсутствие спинового обмена в спектре ЭЛДОР линии примесей не регистрируются*. Спектры частотного ЭЛДОР при наблюдении за одной из линий основного спектра измерены в [43]. Значение ν_t составляет $1{,}9\cdot 10^8$ Гц. Ниже 12 К эффект ЭЛДОР мал. При 14 К появляются только линии ЭЛДОР, соответствующие накачке и наблюдению переходов основного спектра с одинаковыми значениями $m_I(\Delta m_I=0)$. При 24 К наблюдаются также линии с $\Delta m_I=\pm 1$ $(m_I=\pm {}^1/_2, m'_I=\pm {}^1/_2)$. При частоте накачки, сканируемой в области дополнительных линий, эффект ЭЛДОР максимален при 20 К, когда соотношение интенсивностей линий в спектре ЭЛДОР (рис. 6.8) близко к спектру ЭПР и соответствует линиям с $\Delta m_I=\pm 1$ в основном спектре. Выше 40 К изменяется форма спектра ЭПР и исчезает эффект ЭЛДОР.

Температурная зависимость эффекта ЭЛДОР, как и изменение спектра ЭПР, обусловлена термически активированным случайным вращением метильной группы. Когда характеристическое время этого вращения τ_c становится меньше ν_t^{-1}, это случайное движение усредняет $a(t)$ в соотношении (11) для всех трех углов, отвечающих равновесным положениям протонов (равных θ и $\theta\pm 2\pi/3$), так что

$$\overline{\cos^2\theta}=\overline{\cos^2(\theta\pm 2\pi/3)}=1/2,$$

и протоны становятся эквивалентными. Переориентация протонов, вызванная этим движением, при $2\pi\nu_t\tau_c\geqslant 1$ приводит к изменяющемуся во времени смешиванию состояний A и E, вследствие чего возникает эффект ЭЛДОР. Новые линии ЭЛДОР возникают, когда вероятность соответствующего перехода становится сравнимой с T_{1e}^{-1}. Эта вероятность для переходов с одинаковым m_I по порядку величины равна τ_c^{-1}, а для переходов с $m_I={}^1/_2$, $m_I=-{}^1/_2$ в ${}^1/_2[a/(4\nu_t)]^2$ раз меньше. Резкая температурная зависимость интенсивности линий ЭЛДОР отражает аррениусовский рост τ_c^{-1}. Таким образом, измерения ЭЛДОР [43] позволяют количественно описать переход от когерентного движения протонов при низких температурах к случайному термически активированному вращению.

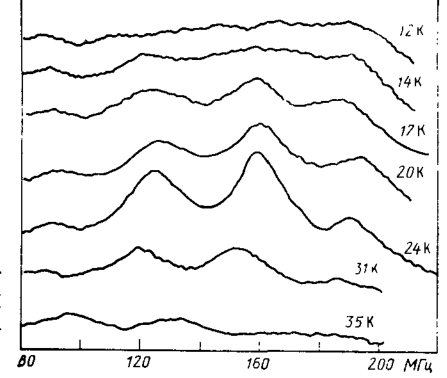


Рис. 6.8. Спектры частотного ЭЛДОР радикала $CH_3\dot{C}(COOH)_2$ при различных температурах. (Частота наблюдения соответствует высокочастотной E-линии на рис. 6.7, $f_0-f_p>0$. Мощность наблюдения равна 0,5 мВт, максимальная мощность накачки – 150 мВт.)

По данным [43], при температурах выше 45 К, когда исчезают дополнительные линии, эффект ЭЛДОР между линиями основного спектра становится отрицательным. Согласно соотношению (4) это означает, что ЭЛДОР определяется модуляцией $(S_+I_-+S_-I_+)$-компоненты СТВ (W_x-механизмом), и τ_c^{-1} становится порядка электронной зеемановской частоты [см. соотношение (7)].

Как указано в разд. 6.3, отрицательный эффект ЭЛДОР, обусловленный W_x-механизмом, характерен для β-протонов. Сравнительное исследование W_x- и W_n-механизмов ЭЛДОР проведено в [44] для радикала $\cdot C(CH_3)_2COOH$, образующегося в облученных кристаллах диметилмалоновой и α-аминоизомасляной кислот. Температурные зависимости эффекта ЭЛДОР при различных значениях m_I приведены на рис. 6.9. Разность частот наблюдения и накачки равна сверхтонкому интервалу (64 МГц). Вблизи 283 К эффект ЭЛДОР изменяет знак. Усиление сигнала ($R^\infty<0$) при $T<283$ К означает, что преобладающим становится W_x-механизм, обусловленный внутримолекулярным заторможенным вращением CH_3-групп. Частота вращения близка к ω_e. Выше 283 К эффект ЭЛДОР положителен, преобладает W_n-механизм, связанный с вращением радикала как целого. В силу зависимости W_x, W_x' и W_n от m_I эффект ЭЛДОР возрастает с уменьшением m_I. Изменение знака R^∞ обусловле-

* Другие примеры применения ЭЛДОР для разделения спектров ЭПР нескольких радикалов даны в [1, 4]. Мешающие разделению межмолекулярные механизмы ЭЛДОР можно подавить понижением концентрации радикалов и температуры.

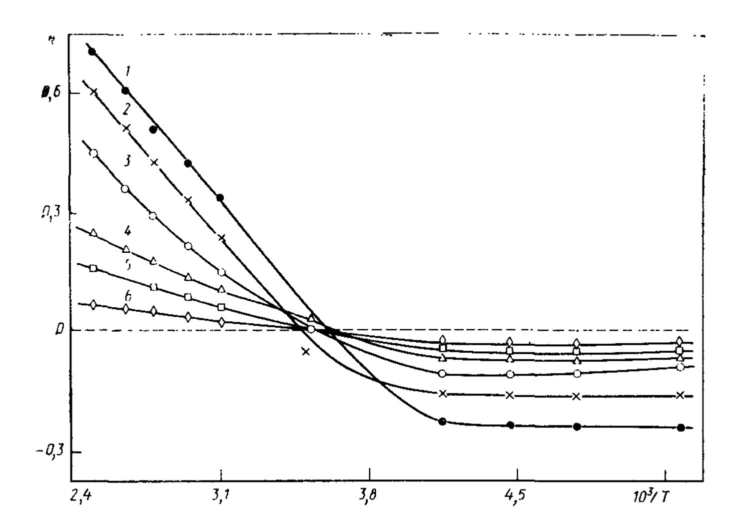


Рис. 6.9. Температурная зависимость эффекта ЭЛДОР радикала $\cdot C(CH_3)_2COOH$ в облученном кристалле изомасляной кислоты (мощность накачки 336 мВт, $f_p - f_0 = a_H = 64$ МГц):
значения m_I: —3 (*1*); —2 (*2*); —1 (*3*); 0 (*4*); +1 (*5*); +2 (*6*)

но тем, что частота вращения метильных групп значительно слабее зависит от температуры, чем частота вращения радикала как целого.

В отличие от β-протонов, для которых возможен как положительный, так и отрицательный эффект ЭЛДОР, $R^\infty > 0$ для α-протонов, где ЭЛДОР обусловлен W_n-механизмом. Можно подобрать температуру измерений так, чтобы знаки эффекта для α- и β-протонов были различны. В качестве примера рассмотрим радикал $\cdot CH(CH_3)COOH$, образующийся в облученном кристалле аланина [43]. Четыре протона этого радикала почти эквивалентны, когда постоянное магнитное поле направлено вдоль *c*-оси кристалла. Константы СТВ для α- и β-протонов составляют 75 и 73 МГц. Спектр ЭЛДОР содержит две линии с разным знаком эффекта: $R > 0$ для α-протонов, $R < 0$ для β-протонов. Отношение интенсивностей линий зависит от температуры. При 323 К преобладает эффект для α-протонов ($R_\alpha \approx 0{,}17$). С понижением температуры R_α падает, а $|R_\beta|$ возрастает вплоть до 280 К, а затем R_α и $|R_\beta|$ уменьшаются. Изменение знака R_β соответствует соотношению (4): время корреляции термически активированного вращения метильной группы в этом радикале составляет $2{,}6 \cdot 10^{-11}$ с при 323 К и $3 \cdot 10^{-10}$ с при 224 К. Различие механизма ЭЛДОР для α- и β-протонов может быть использовано для точных измерений больших констант СТВ в случае неэквивалентных ядер с близкими константами (см. также разд. 6.5).

Для радикала $\cdot CH(NH_3)^+COO^-$ эффект ЭЛДОР остается отрицательным вплоть до 313 К вследствие более низких частот внутримолекулярного вращения NH_3-группы по сравнению с метильной [45]. Как и для предыдущего радикала, близкие значения констант СТВ для α-протона и протонов NH_3-группы могут быть определены из спектра частотного ЭЛДОР, поскольку соответствующие эффекты ЭЛДОР имеют разные знаки.

Эффект ЭЛДОР, обусловленный внутримолекулярным спиновым обменом протонов, рассмотрен в [46, 47] для радикала $\cdot CH_2COOH$ в облученном кристалле малоновой кислоты. Двум неэквивалентным протонам этого радикала соответствуют четыре линии ЭПР, которые с повышением температуры превращаются в три (1 : 2 : 1), когда спиновый обмен делает оба протона эквивалентными. Запрещенные линии в спектре ЭПР наблюдаются при частотах протонного обмена ($\omega_{ex}^{(H)}$), лежащих в области 10^7—10^8 $с^{-1}$. Спектр ЭЛДОР состоит из четырех линий, отвечающих двум разрешенным (48,0 и 64,9 МГц) и двум запрещенным (19,0 и 36,5 МГц) переходам. Интенсивность линий запрещенных переходов максимальна в области 220 К, где $\omega_{ex}^{(H)} \approx 10^7$ $с^{-1}$. При более высоких температурах их интенсивность падает, а интенсивность линий разрешенных переходов возрастает, вероятно, вследствие одновременного действия обмена и W_n-механизма.

Исследование ЭЛДОР триплетных состояний ($S = 1$) в кристаллах ион-радикальных солей на основе тетрацианхинодиметана было одним из первых случаев применения метода к молекулярным кристаллам [3, 14, 28]. Уровень триплетных состояний в этих кристаллах расположен на 0,1 эВ выше основного, так что их равновесную концентрацию можно варьировать в широких пределах изменением температуры. Другая особенность этих кристаллов, являющихся органическими полупроводниками, — высокая диффузионная подвижность триплетных состояний, благодаря которой константы скорости импульсного спинового обмена возрастают в области 115—185 К от $5 \cdot 10^{-13}$ до $2 \cdot 10^{-12}$ $см^3/с^{-1}$. Вследствие высокой трансляционной подвижности триплетных состояний происходит эффективное усреднение СТВ, и спектр ЭПР состоит из двух узких (полушириной ≈ 2 МГц) линий, отвечающих переходам $-1 \longrightarrow 0$ и $0 \longrightarrow 1$ между тремя уровнями со спин-проекцией $m_S = -1, 0, +1$. При накачке перехода $-1 \longrightarrow 0$ увеличивается заселенность уровня с $m_S = 0$, что в отсутствие спинового обмена приводит к отрицательному эффекту ЭЛДОР на переходе $0 \longrightarrow 1$. Увеличение скорости спинового обмена с ростом температуры выравнивает заселенности всех трех уровней в результате процесса

$$^3T_0 + {^3T_0} \rightleftarrows {^3T_{-1}} + {^3T_{+1}}. \qquad (39)$$

что создает положительный эффект ЭЛДОР. Суммарный эффект в рассматриваемой трехуровневой системе описывается

соотношением

$$R_{01}^{\infty} = \frac{\omega_{ex} T_{01} - T_{0,1}/T_{1,-1}}{1 + \omega_{ex} T_{01} + T_{0,1}/T_{1,-1}}, \qquad (40)$$

где $T_{0,1}$ и $T_{1,-1}$ — времена релаксационных переходов между соответствующими уровнями.

Из сравнения температурных зависимостей интенсивности линий ЭПР, т. е. концентрации триплетных состояний, и эффекта ЭЛДОР в [14, 28] найдены константы скорости спинового обмена. Наличие в изученных кристаллах парамагнитных примесей приводит к появлению в спектре ЭПР примесных линий и к возникновению спинового обмена в системе

$$^2\Pi_{+1/2} + {}^3T_0 \rightleftarrows {}^2\Pi_{-1/2} + {}^3T_{+1};$$
$$^2\Pi_{+1/2} + {}^3T_{-1} \rightleftarrows {}^2\Pi_{-1/2} + {}^3T_0, \qquad (41)$$

выравнивающего заселенности зеемановских уровней триплетных состояний и примеси. Согласно [28] связывающий эти уровни положительный эффект ЭЛДОР мал по сравнению с R_{01}.

Методом ЭЛДОР исследованы [48, 49] электронно-ядерные переходы нитроксильного радикала в пластических кристаллах циклогексана и камфоры. Выбор пластического кристалла в качестве матрицы диктовался возможностью разделения в спектре ЭПР разрешенных и запрещенных переходов за счет сужения линий в условиях быстрой вращательной диффузии, характерной для пластических кристаллов. Спектры ЭПР и ЭЛДОР приведены на рис. 6.10. Последний состоит из узкой матричной и широкой линии, обусловленной передачей насыщения между спин-пакетами внутри неоднородно-уширенной линии и W_n-механизмом для ядер азота, связывающим две разрешенные линии.

На рис. 6.11 показаны спектры частотного ЭЛДОР, измеренные при различных значениях расстройки частоты накачки относительно максимума линии запрещенного перехода. Как в предыдущем случае, линия матричного ЭЛДОР сдвинута относительно частоты накачки на протонную зеемановскую частоту $\omega_H/(2\pi) = 14$ МГц. Появление

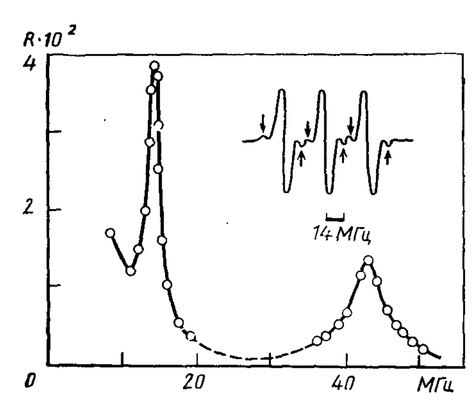
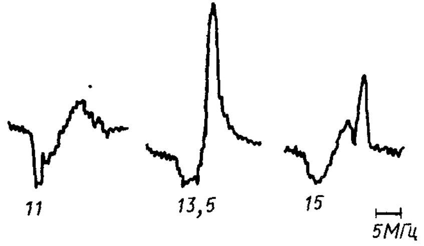


Рис. 6.10. Спектр ЭЛДОР нитроксильного радикала I в циклогексане при 232 К. Частота наблюдения установлена в максимуме линии с $m_I = 0$. (Стрелками на спектре ЭПР, показанном сверху, отмечены линии запрещенных переходов.)

Рис. 6.11. Частотный ЭЛДОР нитроксильного радикала I при накачке запрещенного перехода. Указаны расстройки частот накачки относительно максимума линии с $m_I = 0$. Внизу приведены рассчитанные формы спектра при скорости гомогенизации 0,02 МГц



широкой линии ЭЛДОР вне зависимости от частоты накачки свидетельствует о том, что перенос насыщения происходит не между соседними спин-пакетами, а распространяется на бóльшую часть линии с примерно равной вероятностью. Этот процесс распространения насыщения от насыщаемого спин-пакета сразу на весь контур неоднородно-уширенной линии назван в [49] гомогенизацией и обусловлен изменением ориентации спинов протонов матрицы, окружающих радикал. Характерная скорость гомогенизации V определяется поступательным движением радикала, изменяющим его протонное окружение:

$$V \approx 6D/\bar{r}^2, \qquad (42)$$

где D — коэффициент относительной поступательной диффузии радикала; $\bar{r}$ — период решетки пластического кристалла.

Найденное из формы спектра ЭЛДОР значение V составляет 5 кГц. Рассчитанная для этого значения V форма спектра для сравнения с экспериментом также приведена на рис. 6.11. Полученное из (42) значение D составляет $10^{-11} \div 10^{-12}$ см²/с в интервале 250—200 К, что почти на три порядка меньше коэффициента самодиффузии циклогексана ($10^{-8} \div 10^{-9}$ см²/с) в том же температурном интервале. Энергии активации диффузии в обоих случаях близки (≈ 16 кДж/моль). Указанное резкое уменьшение поступательной подвижности вблизи примеси, по-видимому, обусловлено заменой вакансии в решетке пластического кристалла радикалом, ван-дер-ваальсов радиус которого больше, чем молекулы циклогексана. Обусловленная этой несоразмерностью деформация решетки вызывает уменьшение трансляционной подвижности. Таким образом, нитроксильный радикал, введенный в пластический кристалл циклогексана в качестве зонда, является достаточно сильным возмущением, изменяющим исследуемую матрицу. Вероятно, этот пример искажения матрицы не является уникальным и демонстрирует принципиальный недостаток зондовых методов вообще и метода спинового зонда в частности.

6.7. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДЛЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ

Форма линий ЭПР чувствительна к вращательному движению радикалов, когда его времена корреляции становятся меньше 10^{-7} с. Это условие ограничивает применение ЭПР в исследовании молекулярных движений лишь жидкими, хотя и достаточно вязкими, (до 10^2 Па·с) средами. Молекулярные движения в твердых неупорядоченных телах, в том числе стеклах и полимерах, обладающих значительно большей макроскопической вязкостью*, характеризуются значениями τ_c, превышающими на несколько порядков возможности обычных измерений ЭПР. С учетом важности измерений локальной вращательной и поступательной подвижности в таких средах разработаны методы радиоспектроскопии ЭПР, специально предназначенные для исследования медленных движений [50]. Среди них следует упомянуть метод измерения сигналов дисперсии и поглощения в условиях адиабатически быстрого прохождения, называемый также ЭПР с переносом насыщения. Однако, несмотря на относительную простоту таких измерений, интерпретация результатов может быть выполнена лишь в рамках априорных моделей движения и требует трудоемких расчетов. Исследования ЭЛДОР, обусловленного R-механизмом, дают значительно более простые и наглядные результаты, позволяя определить вероятность поворота на различные углы. Необходимость применения этого метода связана также с тем, что, по данным ряда работ [51, 52], медленные вращения радикалов в стеклообразных матрицах не описываются в рамках простых моделей, характеризуемых одним временем корреляции τ_c, в то время как только эта величина может быть найдена из измерений формы линий ЭПР в условиях насыщения. В [51] на основании измерений спектров ЭПР пероксидных радикалов политетрафторэтилена в двухмиллиметровом диапазоне при различных температурах сделан вывод о наличии набора значений τ_c, соответствующих переходам между различными ориентациями. В [52] использован модифицированный метод спинового эха со скачком магнитного поля. Найденные этим методом характеристические времена вращения нитроксильных радикалов в стеклообразном толуоле лежат в области 10^{-5}—10^{-3} с. Как показано в разд. 6.2, при R-механизме эффект ЭЛДОР непосредственно связан с вероятностью поворота радикала $W(\theta)$ на угол θ. Прежде чем рассмотреть экспериментальные результаты, целесообразно найти зависимость $W(\theta)$ для простых моделей случайного вращения — броуновской диффузии и некоррелированных скачков (см., например, [53]). При изотропной броуновской диффузии перенос насыщения по контуру неоднородно-уширенной линии

* Макроскопическая вязкость стекол в точке стеклования по определению составляет 10^{11}—10^{12} Па·с, а соответствующее ей время механической релаксации равно 10^2—10^3 с.

с аксиально-симметричным g-тензором и малой шириной спин-пакета описывается уравнением диффузии по полярному углу ϑ [54]:

$$(1-x^2)(d^2w/dx^2)-2x(dw/dx)-a^2w=0, \qquad (43)$$

с граничными условиями

$$(dw/dx)_{x=0}=0, \qquad w(x_p)=1-z_p, \qquad x=\cos\theta,$$

где $w=(n_0-n)/n_0$ — отклонение разности заселенностей зеемановских уровней от равновесной при данном значении θ.

Параметр a связан с коэффициентом вращательной диффузии D соотношением

$$a=(DT_{1e})^{-1/2}, \qquad D=1/(6\tau_c). \qquad (44)$$

Значение x_p соответствует частоте накачки, на которой поддерживается постоянное значение разности заселенностей. Эффект ЭЛДОР $R(x_p, x_0)$ на частоте наблюдения, отвечающей значению x_0, равен $w(x_0)$. Решения (43) при различных значениях a представлены на рис. 6.12. При $a \ll 1$, т. е. при малых временах корреляции, насыщение распространяется по всему контуру линии, так что наблюдается большой эффект ЭЛДОР, слабо зависящий от θ. При $a \gg 1$ эффект ЭЛДОР имеет экспоненциально резкую угловую зависимость. При угле наблюдения $\theta_0=\pi/2$, т. е. частоте наблюдения, близкой к $f_\perp$, справедливо соотношение, описывающее перенос насыщения по сфере к ее экватору от угла накачки θ_p:

$$R(\theta_p) \approx (\sin\theta_p)^{1/2} e^{-a|\pi/2-\theta_p|}. \qquad (45)$$

В противоположной модели некоррелированных скачков вероятность поворота не зависит от угла, так что эффект ЭЛДОР определяется до́лей в спектре ЭПР спин-пакетов, расположенных на частоте накачки, т. е. интенсивностью интегральной линии ЭПР $I(f_p)$ на этой частоте (элементом площади сферы при угле θ_p):

$$R(\theta_p)=\frac{(T_{1e}/\tau_c)\,I(f_p)\,(1-z_p)}{1+(T_{1e}/\tau_c)\,I(f_p)\,(1-z_p)}. \qquad (46)$$

Появление множителя $(1-z_p)$ в знаменателе (46) учитывает уширение спин-пакетов на частоте накачки с ростом напряженности СВЧ-поля. Таким образом, двум предельным моделям вращения (для броуновской диффузии элементарный угол поворота считается бесконечно малым, а для некоррелированных скачков он может быть любым) при $T_{1e}/\tau_c \ll 1$ соответствуют совершенно различные угловые зависимости малого эффекта ЭЛДОР. При $T_{1e}/\tau_c \geqslant 1$ эффект ЭЛДОР становится большим $(R \approx 1)$ и не зависит от модели вращения.

В приведенном анализе не учитывается усложнение зависимости $R(\theta)$, обусловленное, в частности, модуляционными эффектами, поэтому в соответствии со сказанным в разд. 6.3 луч-

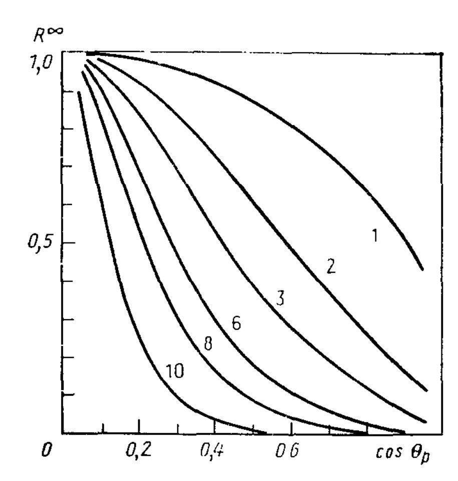


Рис. 6.12. Зависимость эффекта ЭЛДОР от угла поворота в модели броуновской вращательной диффузии при разных значениях параметра $a=\sqrt{6\tau_c/T_{1e}}$ (значения a указаны на рисунке)

ше использовать соотношения (45) и (46) для анализа зависимостей $R^\infty(\theta)$. При R-механизме, связанном с анизотропией тензора СТВ, необходим также учет в спин-гамильтониане слагаемых, пропорциональных $(A_\parallel - A_\perp)S_z I_\pm$ и обусловленных тем, что ядерный спин в отличие от электронного квантуется по направлению эффективного магнитного поля, имеющего помимо z-составляющей x-составляющую, пропорциональную $m_S(A_\parallel - A_\perp)\sin\theta\cos\theta$ [55]. Соответствующие численные решения уравнений для матрицы плотности использованы в этой работе для анализа спектров ЭЛДОР нитроксильных радикалов в переохлажденной жидкости.

Эффект ЭЛДОР для нитроксильных радикалов в области медленных вращений обусловлен большой анизотропией тензора СТВ ядра ^{14}N: $A_\parallel = 92{,}6$ МГц, $A_\perp = 18{,}5$ МГц. Когда этот радикал находится в аморфной среде и все его ориентации равновероятны, неоднородная ширина линии, обусловленная набором ориентаций, близка к $A_\parallel - A_\perp$ и намного больше ширины неразрешенной сверхтонкой структуры, создаваемой окружающими радикал протонами матрицы. Эта ситуация противоположна рассмотренной выше для пластических кристаллов, где вследствие быстрого вращения радикала происходит усреднение анизотропии СТВ и в спектре наблюдаются линии шириной ≈ 8 МГц. Как отмечено в разд. 6.3, в рассматриваемых условиях эффект ЭЛДОР определяется R-механизмом. Его исследования в области τ_c от 10^{-7} до 10^{-3} с проведены Хайдом с сотр. [55]. В соответствии с соотношением (22) нижний предел измеряемых τ_c в случае некоррелированных скачков определяется чувствительностью спектрометра (минимальные значения R составляют 0,01) и значением T_{1e}, которое для использованных нитроксильных радикалов составляет 10^{-5} с и слабо зависит от τ_c [56]. При броуновской диффузии максимальные значения τ_c определяются тем, что угловое смещение за время T_{1e}, равное $2\sqrt{DT_{1e}}$, должно превышать ширину спин-пакета Δ_0, выраженную в угловых единицах — $\Delta_0/(f_\parallel - f_\perp)$, т. е. имеем:

$$\tau_c < 2/3 T_{1e}\left[(f_\parallel - f_\perp)/\Delta_0\right]^2.$$

Спектр ЭПР нитроксильного радикала в изобутилбензоле при 153 К, показанный на рис. 6.13, *а*, поясняет условия изме-

рений ЭЛДОР в [55]. Поскольку модуляция магнитного поля одновременно изменяет резонансные условия наблюдения и накачки (см. разд. 6.3), сигнал при частотном ЭЛДОР за счет усреднения по периоду модуляции равен разности эффектов на частотах

$$f_p + \frac{H_m}{2\gamma}, \qquad f_0 + \frac{H_m}{2\gamma} \quad \text{и} \quad f_p - \frac{H_m}{2\gamma}, \qquad f_0 - \frac{H_m}{2\gamma}.$$

Чтобы устранить связанное с этим усреднением усложнение спектра, в [55] использована настолько большая амплитуда модуляции, что $f_0 - H_m/(2\gamma)$ находилось вне контура линии. Частоту наблюдения устанавливали в максимуме линии, расположенной в более сильных полях, а $f_0 - f_p$ изменяли от 5 до 45 МГц, чему соответствовал эффект ЭЛДОР только внутри контура линии со спин-проекцией ядра ^{14}N, равной —1. Связь резонансных частот с углом θ между осью аксиальной симметрии радикала и внешним магнитным полем определяется приближенным соотношением (см., например, [8]):

$$\omega(\theta) = \omega_\perp + (\omega_\parallel - \omega_\perp)\cos^2\theta + m_J A(\theta),$$
$$A(\theta) = (A^2_\parallel \cos^2\theta + A^2_\perp \sin^2\theta)^{1/2}, \tag{47}$$

в котором учтено, что у нитроксильных радикалов совпадают оси g-тензора и тензора СТВ. Значения углов, соответствующих f_0 и f_p, указаны на интегральной форме спектра (рис. 6.13, *б*), откуда видно, как он формируется из асимметричных линий с $m_J = \pm 1$ и узкой центральной линии с $m_J = 0$. При больших τ_c максимумы боковых линий расположены при $\omega_\parallel \pm \pm A_\parallel$.

Спектры ЭЛДОР, измеренные при различных температурах,

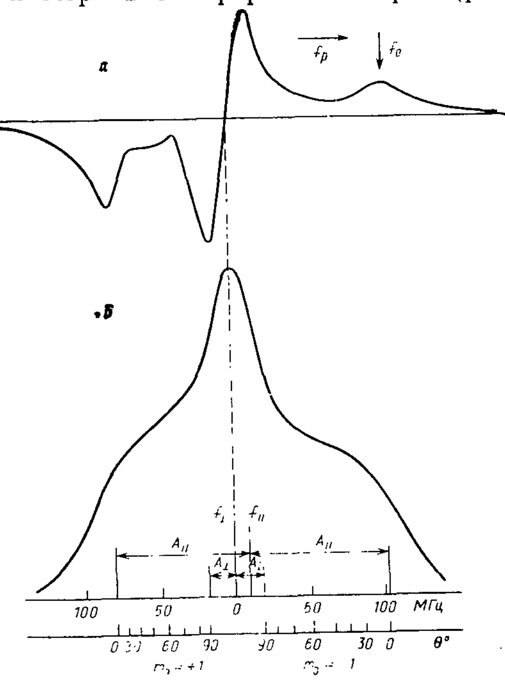


Рис. 6.13. Спектр ЭПР нитроксильного радикала (I) в изобутилбензоле при 160 К (область медленных движений) (*а*). На интегральной форме спектра ЭПР (*б*) помимо частотной шкалы приведена шкала углов поворота для линий с $m_J = \pm 1$, связанных с резонансной частотой соотношением (47).

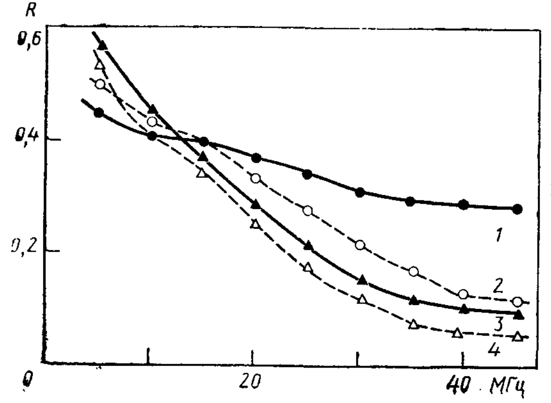


Рис. 6.14. Спектры ЭЛДОР нитроксильного радикала I в изобутилбензоле при различных температурах: *1* — 166,5 К, $\eta=11$ Па·с, $\tau_c=2\cdot10^{-6}$ с; *2* — 159 К, $\eta=100$ Па·с, $\tau_c=2\cdot10^{-5}$ с; *3* — 153 К, $\eta=11\cdot10^{2}$ Па·с, $\tau_c=2\cdot10^{-4}$ с; *4* — 143 К, $\eta=3\cdot10^{5}$ Па·с, $\tau_c=5\cdot10^{-2}$ с

показаны на рис. 6.14, в подписи к которому указаны также значения макроскопической вязкости и отвечающие им значения τ_c, вычисленные по формуле (12). При температурах выше 160 К (кривые *1* и *2*), где $T_{1e}/\tau_c \geqslant 1$, спектр ЭЛДОР качественно согласуется с вычисленными значениями τ_c. Но при 140 К, где $T_{1e}/\tau_c \approx 10^{-3}$, эффект вообще должен отсутствовать при расстройках, превышающих ширину спин-пакета, что полностью противоречит эксперименту (кривая *4*). Из соотношений (45) и (46) следует, что для кривых *3* и *4* значение τ_c должно быть меньше 10^{-4} с, т. е. при 140 К микроскопическая вязкость, характеризующая вращение радикала, оказывается приблизительно на два порядка меньше макроскопической. Различие этих величин, обусловленное вращением радикала в деформированной «клетке» растворителя, уже отмечалось в разд. 6.5. С ростом макроскопической вязкости это различие увеличивается. Следует отметить, что молекулярные движения, частоты которых намного больше соответствующих макроскопической вязкости, характерны для стеклообразного состояния и сохраняются вплоть до сверхнизких температур, когда эти движения определяют, в частности, тепловые и механические свойства стекол [57]. О тес-

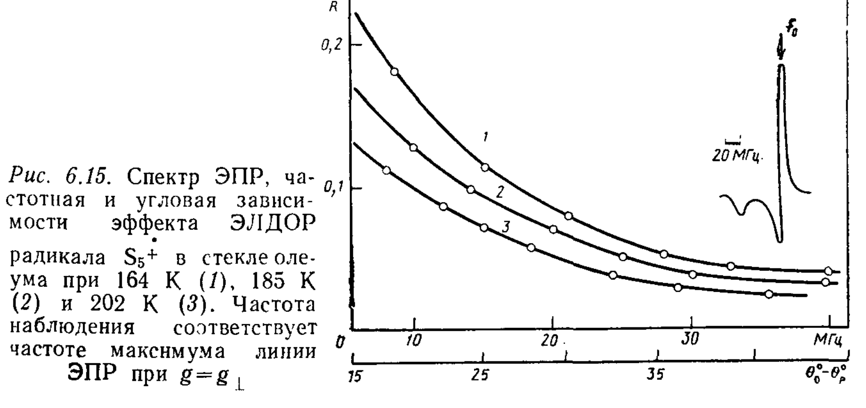
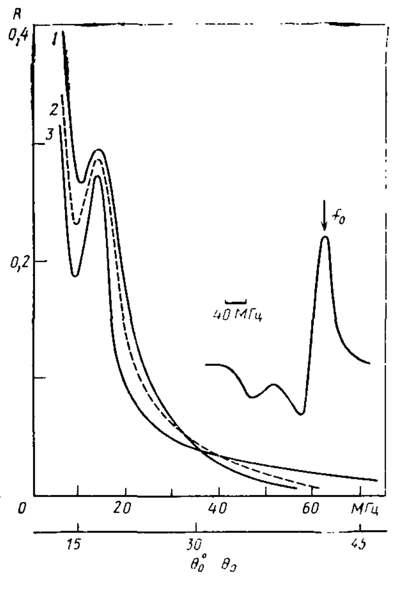


Рис. 6.15. Спектр ЭПР, частотная и угловая зависимости эффекта ЭЛДОР радикала $\dot{S}_5^+$ в стекле олеума при 164 К (*1*), 185 К (*2*) и 202 К (*3*). Частота наблюдения соответствует частоте максимума линии ЭПР при $g=g_{\perp}$

Рис. 6.16. Спектр ЭПР, частотная и угловая зависимости эффекта ЭЛДОР в полистироле при 125 К (*1*), 166 К (*2*), 185 К (*3*). Частота наблюдения соответствует частоте максимума линии при $g=g_{\parallel}$

ной связи последних с низкотемпературными твердофазными реакциями уже упоминалось выше [41].



В [54] исследованы спектры ЭЛДОР радикала $\dot{S}_5^+$ в стекле олеума. Спектры ЭПР этого радикала (рис. 6.15) при $T<200$ К описываются аксиально-симметричным g-тензором с $f_{\perp}-f_{\parallel}=84$ МГц и параметром анизотропии $\delta=(f_{\perp}-f_{\parallel})/\Delta f\approx 12$ (Δf — ширина неоднородно-уширенной линии при фиксированном значении g-фактора). Выше 200 К вращение радикала вызывает симметризацию спектра. Значения τ_c в этой области температур, найденные в [54] из сравнения наблюдаемых спектров ЭПР с рассчитанными, не превышают 10^{-8} с. Частотная и угловая зависимости эффекта ЭЛДОР приведены на рис. 6.15. Его значения при $\Delta f>20$ МГц не превышают 0,1 и слабо зависят от угла поворота; при изменении угла от 17 до 45° значение $R(\theta)$ уменьшается в 4 раза при уменьшении $I(f_p)$ [см. соотношение (46)] в 2 раза. Из сравнения зависимостей $R(\theta)$ на рис. 6.12 и 6.15 следует, что вращение радикала $\dot{S}_5^+$ лучше описывается моделью некоррелированных скачков, чем моделью броуновской диффузии.

Иной характер вращения серединных пероксидных радикалов был обнаружен в полистироле [54] (рис. 6.16). Ниже 185 К спектр ЭПР этого радикала состоит из одиночной линии, описываемой аксиально-симметричным g-тензором с $f_{\parallel}-f_{\perp}=140$ МГц и $\delta=6$. Изменение формы линии, обусловленное вращением радикала, происходит при температурах выше 185 К. Вращение является одноосным и связано с поворотом связи О—О, вдоль которой направлен вектор $g_{\parallel}$, относительно цепи полимера. Когда угол между осью вращения и связью О—О равен θ_r (предполагается, что $\theta_r \geqslant \pi/4$), одноосное вращение соответствует движению точек шарового пояса с полярным углом θ_p по окружностям, плоскости которых наклонны к плоскости экватора под углом $\pi/2-\theta_r$, а радиусы зависят от азимутального угла. При быстром уменьшении эффекта ЭЛДОР с ростом угла поворота, т. е. при $a\gg 1$, решение соответствующего этой модели уравнения диффузии после усреднения по азимутальному углу приводит к следующей оценке эффекта ЭЛДОР, наблю-

даемого вблизи $\theta_0=\pi/2$:

$$R(\theta_p) \approx \exp\left(-\left|\frac{\pi}{2}-\theta_p\right|\frac{a}{\sin\theta_r}\right). \quad (48)$$

Из сравнения соотношений (45) и (48) вытекает, что эффект ЭЛДОР при выполнении указанных условий аналогичен R для рассмотренного выше случая диффузии по сфере (изменяется лишь a). Данные рис. 6.16 можно формально описать в модели броуновской диффузии, приняв $a/\sin\theta_r\approx 4$. Однако условие $\tau_c > T_{1e}$ не может выполняться при значениях $\tau_c \approx 3\cdot 10^{-8}$ с, найденных из температурной зависимости матричной линии ЭЛДОР, поскольку при $T_{1e}\approx 10^{-8}$ с ширина линии ЭПР Δf оказалась бы в несколько раз больше наблюдаемой. В [54] предположено, что поворотам пероксидного радикала на различные углы соответствуют различные характеристические частоты, изменяющиеся от 10^7 до 10^5 $с^{-1}$ для углов поворота от 20 до 40°.

Температурная зависимость интенсивности матричной линии ЭЛДОР изучена в [58] на примере полимеров, в которые была введена спиновая метка нитроксильного радикала. Эта зависимость имела максимум при температурах, где $\tau_c=\omega_n^{-1}$. Матричные линии характерны для поликристаллических образцов и не регистрируются в стеклообразных матрицах, что свидетельствует о существовании усредняющих дипольные взаимодействия движений в стеклах (см. выше данные для пластических кристаллов). В [58] матричные линии наблюдались как в аморфных, так и частично кристаллических полимерах, что, по-видимому, связано с наличием и в тех и в других ближнего порядка в окружении радикала.

Спектры ЭЛДОР дитиолатного комплекса никеля

$$\left[\mathrm{(Bu)_4N}\right]^+ \left[\mathrm{Ni}\left(\mathrm{S_2C_2(CN)_2}\right)_2\right]^-$$

исследованы в стеклообразных матрицах [59].

Спектр ЭПР этого плоского комплекса характеризуется главными значениями g-тензора: $g_{xx}=2{,}040$, $g_{yy}=1{,}994$, $g_{zz}=2{,}140$. Ось g_{zz} перпендикулярна к плоскости комплекса. Поскольку g-тензор не является аксиально-симметричным, ЭЛДОР позволяет исследовать анизотропию вращения. Спектр ЭЛДОР состоит из узкой матричной линии и широкого контура, частотная зависимость которого показана на рис. 6.17. При фиксированном значении постоянного магнитного поля условия резонанса на частотах f_0 и f_p выполняются для определенных наборов полярных и азимутальных углов $\{\theta_0, \varphi_0\}$ и $\{\theta_p, \varphi_p\}$. Когда частота наблюдения соответствует частоте максимума линии поглощения при g_{zz}, перенос насыщения обусловлен только изменением угла θ. Малость эффекта ЭЛДОР в этой области частот при $f_p-f_0>20$ МГц показывает, что поворот по углу θ за время

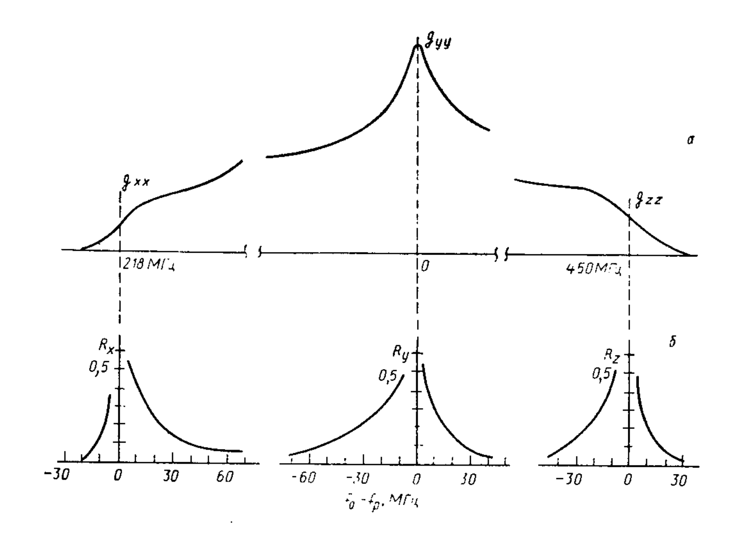


Рис. 6.17. Интегральная форма спектра ЭПР (*а*) и частотный спектр ЭЛДОР дитиолатного комплекса никеля (*б*) в смеси хлороформа и диметилформамида (1 : 1) при 170 К. Частоты наблюдения соответствуют частотам максимумов линий ЭПР вблизи главных значений g-тензора. Линии матричного ЭЛДОР не показаны

T_{1e} не превышает 10°. В области g_{yy}, где сигнал ЭЛДОР наблюдается вплоть до расстроек в 70—80 МГц, перенос насыщения может быть вызван поворотом по углам 0 и φ на 40 и 20° соответственно. Поскольку изменение θ ограничено малыми углами, эффект ЭЛДОР при $f_0-f_p>20$ МГц связан с поворотом по углу φ (вращением вокруг оси z). Различный характер движения радикала по углам θ и φ подтверждается разной частотной зависимостью эффекта ЭЛДОР вблизи g_{xx} при $f_0-f_p>0$ и $f_0-f_p<0$. При $f_0-f_p<0$ эффект ЭЛДОР при больших расстройках обеспечивают повороты по углу φ, а при больших положительных расстройках для переноса насыщения необходимы повороты по углу θ. Анизотропия вращения приводит к резкой асимметрии линии ЭЛДОР. Таким образом, медленное вращение плоской молекулы анизотропно и сводится к поворотам относительно оси, перпендикулярной к ее плоскости. Значения $\tau_c\approx 10^{-8}$, найденные как и в предыдущем примере, не соответствует спектру ЭЛДОР в области g_{yy}. В [59] предположено, что малые значения τ_c характеризуют повороты на углы φ, не превышающие 10°, и вызывают усреднение только центральной части линии вблизи g_{yy}. Повороты на большие углы, определяющие эффект ЭЛДОР при больших расстройках, происходят со значительно меньшими скоростями.

В [53] рассмотрены более общие модели случайных вращений, среди них для анализа спектров ЭЛДОР удобна модель,

в которой вероятность поворота экспоненциально зависит от угла*:

$$W(\theta) = Ae^{-\alpha|\theta|}, \tag{49}$$

где A — множитель, нормирующий $W(\theta)$ к 1.

Моделям броуновской диффузии и некоррелированных скачков отвечают $\alpha \longrightarrow \infty$ и $\alpha=0$ соответственно. Среднеквадратичный угол поворота равен:

$$\langle\theta\rangle = \sqrt{\overline{\theta^2}} = \sqrt{2}/\alpha. \tag{50}$$

Вторым параметром модели является τ_0 — время жизни в данной ориентации, считающееся не зависящим от θ и связанное с τ_c соотношением

$$\tau_c^{-1} = \frac{2}{5}\tau_0^{-1}\left(\frac{1}{1+\alpha^2} + \frac{4}{4+\alpha^2}\right). \tag{51}$$

Для некоррелированных скачков $\tau_c = {}^5/_4\,\tau_0$, а в диффузионном пределе $\tau_c = {}^1/_2\alpha^2\tau_0$. Уравнение для заселенностей имеет вид

$$\frac{1}{\tau_0}\int\limits_{-\pi/2}^{\pi/2} W(\theta-\theta')\,[n(\theta') - n(\theta)]\cos\theta' d\theta' - \frac{n_0 - n(\theta)}{T_{1e}} =$$

$$= -\frac{s}{T_{1e}} f(\theta-\theta_p)\,n(\theta), \tag{52}$$

где $f(\theta-\theta_p)$ — функция формы насыщаемых спин-пакетов.

Из анализа уравнения (52) следует, что эффект ЭЛДОР при угле наблюдения $\theta_0=\pi/2$ экспоненциально зависит от угла накачки θ_p:

$$R(\theta_p) \approx \frac{\varkappa b_0 I_p(1-z_p)}{1+b_0+\varkappa b_0 I_p(1-z_p)} \exp\left(-\varkappa\left|\frac{\pi}{2}-\theta_p\right|\right), \quad \frac{\pi}{2}\varkappa \gg 1, \tag{53}$$

где

$$\varkappa = \alpha/\sqrt{1+b_0}, \qquad b_0 = T_{1e}/\tau_0.$$

Из (53) видно, что зависимость $R(\theta)$ оказывается значительно менее резкой, чем $W(\theta)$, поскольку с ростом θ возрастает суммируемое число траекторий поворота на угол θ_p—θ_0, соответствующих различным последовательностям скачков на различные углы**. Как показано на рис. 6.18, экспериментальные зависимости $R(\theta)$ согласуются с соотношением (53). Значение

* В [55] использована аналогичная модель:

$$W(\theta) = A\sin(\theta/2)\exp\{-\alpha|\theta|\},$$

** Например, для четырех дискретных состояний 0, θ, 2θ, 3θ возможны переходы 0→θ→2θ→3θ, 0→2θ→3θ, 0→θ→3θ, 0→3θ с вероятностями W_0^3, $W_0^2e^{-p}$, $W_0^2e^{-p}$, W_0e^{-2p} (W_0, W_0e^{-p}, W_0e^{-2p} — вероятности поворота на углы θ, 2θ, 3θ соответственно). Подобным же образом набор промежуточных углов учитывается в (52).

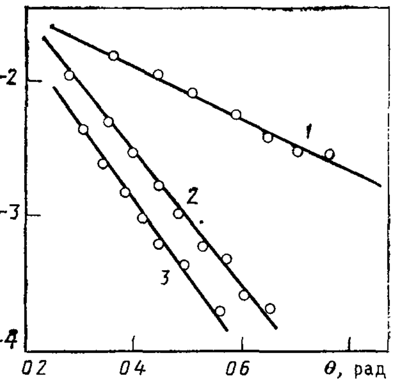


Рис. 6.18. Зависимости эффекта ЭЛДОР, приведенного к одинаковой доле насыщаемых спинов, от угла поворота θ для радикала $\dot{S}_5^+$ (*1*), пероксидного радикала в полистироле (*2*) и дитиолатного комплекса никеля (*3*) при 185 К

среднеквадратичного угла поворота для радикала $\dot{S}_5^+$ составляет 0,4 рад. Для пероксидного радикала $\langle\theta\rangle$ равно 0,10 и 0,15 рад при 120 и 185 К соответственно. Для комплекса никеля угол поворота $\langle\varphi\rangle$ возрастает в интервале 130—180 К от 0,04 до 0,09 рад. По данным [55], спектры ЭЛДОР нитроксильных радикалов в переохлажденной жидкости согласуются с расчетом при $\langle\theta\rangle$, равном 0,15 рад. Значения $\langle\theta\rangle$, найденные из спектров ЭЛДОР, также показывают, что $\langle\theta\rangle$ возрастает с повышением температуры. Таким образом, рост температуры не только увеличивает скорость вращения радикала, но и изменяет его механизм от модели броуновской диффузии к некоррелированным скачкам.

* * *

Со времени публикации первых работ по ЭЛДОР прошло более 15 лет. Метод продолжает развиваться, расширяются области его применения, среди которых ведущее место занимают исследования динамики неупорядоченных твердых тел и вязких жидкостей. Возможность изучения с помощью ЭЛДОР медленных вращательных и поступательных молекулярных движений, приводящих к переходам между фиксированными начальной и конечной конфигурациями локального центра, открывает уникальную возможность сопоставления характеристических частот его движений и констант скоростей элементарных химических процессов. Следует отметить перспективы исследования таких движений в окрестности фазовых переходов. Поскольку матричный ЭЛДОР чувствителен к наличию ближнего порядка протонного окружения радикала, систематическое применение метода в исследованиях полимеров полезно для выяснения локальной степени кристалличности полимеров и ее изменений при различных воздействиях.

Наряду со стационарным ЭЛДОР, в котором измеряется отношение скоростей перекрестной и спин-решеточной релаксации, развиваются импульсный ЭЛДОР и ЭЛДОР в спиновом эхе, позволяющие измерять абсолютные значения этих констант. Представляют также интерес фазовые измерения (регистрация

сдвига фазы ЭЛДОР поглощения и дисперсии на гармониках частоты модуляции накачки), сближающие ЭЛДОР с модуляционными методами переноса насыщения.

6.8. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Kevan L., Kispert L. D.** Electron Spin Double Resonance Spectroscopy. N.Y., J. Willey, 1976. 427 p.
2. **Blombergen N. e. a.** — Phys. Rev., 1959, v. 114, p. 445—459.
3. **Benderskii V. A. e. a.** — Nature, 1968, v. 220, p. 366—367.
4. **Hyde J. S., Chien J., Freed J. H.** — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 4211—4226.
5. **Sorokin P. P., Lasher G. J., Gelles I. L.** — Phys. Rev., 1960, v. 118, p. 939—945.
6. **Moran P. R.** — Phys. Rev., 1964, A, v. 135, p. 247—265.
7. **Buchachenko A. L., Kovarskii A. L., Wasserman A. M.** Advances in Polymer Scince. N.Y., J. Willey, 1974. 155 p.
8. **Кузнецов А. Н.** Метод спинового зонда. М., Наука, 1976. 210 с.
9. **Dorio M. M.** — Magnetic Resonance Rev., 1977, v. 4, p. 105—136.
10. **Бендерский В. А., Пивень Н. П.** — ЖФХ, 1985, т. 59, с. 1329—1341.
11. Multiple Electron Spin Resonance/ /Ed. by M. Dorio, J. H. Freed. N.Y., Plenum Press, 1979. 512 p.
12. **Стунжас П. А., Бендерский В. А.** — Оптика и спектр., 1971, т. 30, с. 1041—1046.
13. **Hyde J. S., Chien J. C. W., Freed J. H.** — J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 3824—3825.
14. **Бендерский В. А. и др.** — В кн.: Свободно-радикальные состояния в химии. Новосибирск, Наука, 1972, с. 39—47.
15. **Абрагам А., Блини Б.** ЭПР переходных ионов. Пер. с англ./Под ред. С. А. Альтшулера, Г. В. Скроцкого. М., Мир, 1972, т. 1. 651 с.
16. **Stephen M. J., Fraenkel G. K.** — J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 1435—1443.
17. **Абрагам А.** Ядерный магнетизм. Пер. с англ./Под ред. Г. В. Скроцкого. М., Издатинлит, 1963. 551 с.
18. **Freed J. H.** — J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 2312—2332.
19. **Atkins P. W., Kivelson D.** — J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 169—174.
20. **Atherton N. M., Day B.** — Chem. Phys. Lett., 1972, v. 15, p. 428—430.
21. **Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.** Магнитный резонанс и его применение в химии. Пер. с англ./Под ред. А. Н. Ермакова. М., Мир, 1970. 447 с.
22. **Lloyd J. P., Pake G. E.** — Phys. Rev., 1954, v. 94, p. 579—591.
23. **Хуцишвили Г. Р.** — Усп. физ. наук, 1965, т. 87, с. 211—254.
24. **Hyde J. S., Rist G. H., Eriksson L. E. G.** — J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 4269—4276.
25. **Dalton L. A., Monge J. L., Dalton L. R.** — Chem. Phys., 1974, v. 6, p. 166—182.
26. **Ефремов Н. А., Кожушнер М. А.** — ЖЭТФ, 1969, т. 57, с. 534—546.
27. **Hyde J. S., Sneed R. C., Rist G. H.** — J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 1404—1446.
28. **Стунжас П. А., Бендерский В. А., Блюменфельд Л. А., Соколов Е. А.** — Оптика и спектр., 1970, т. 28, с. 278—283; с. 487—491.
29. **Robinson B. H. e. a.** — Chem. Phys. Lett., 1974, v. 28, p. 169—175.
30. **Салихов К. М., Семенов А. Г., Цветков Ю. Д.** Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск, Наука, 1976. 342 с.
31. **Санадзе Т. И., Хуцишвили Г. Р.** — ЖЭТФ, 1969, т. 56, с. 454—461.
32. **Соколов Е. А., Бендерский В. А.** — Приборы и техника эксперимента, 1969, № 2, с. 232.
33. **Соколов Е. А., Сазонов В. П., Бендерский В. А.** — Радиотехн. и электр., 1975, т. 20, с. 1314—1317.
34. **Stetter E., Vieth H.-M., Hausser K. H.** — J. Magnetic Resonance, 1976, v. 23, p. 493—504.
35. **Nechtschein M., Hyde J. S.** — Phys. Rev. Lett. — 1970, v. 24, p. 672—674.
36. **Hyde J. S., Froncisz W., Mottley C.** — Chem. Phys. Lett., 1984, v. 110, p. 621—625.
37. **Милов А. Д., Салихов К. М., Щиров М. Д.** — Физика тверд. тела, 1981, т. 23, с. 975—982.
38. **Benderskii V. A., Stunzas P. A., Rakoed A. I.** — Molecul. Phys., 1972, v. 24, p. 449—453.
39. **Hyde J. S., Sneed R. C., Rist G. H.** — J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 1404—1446.
40. **Бендерский В. А. и др.** — ДАН СССР, 1972, т. 204, с. 1143—1146.
41. **Бендерский В. А., Филиппов П. Г.** — Хим. физика, 1984, т. 3, с. 147—154.
42. **Clough S., Poldy F.** — J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 2076—2084.
43. **Mottley C., Kispert L. D., Clough S.** — Ibid., 1975, v. 63, p. 4405—4411.
44. **Kispert L. D., Chang K., Bogan C. M.** — Ibid., 1973, v. 58, p. 2164—2176.
45. **Kispert L. D., Chang K.** — J. Magnetic Resonance, 1973, v. 10, p. 162—169.
46. **Kispert L. D., Chang K., Bogan C. M.** — J. Phys. Chem., 1973, v. 77, p. 629—633.
47. **Mottley C., Chang K., Kispert L.** — J. Magnetic Resonance, 1975, v. 19, p. 130—143.
48. **Стунжас П. А., Стрюков В. Б., Бендерский В. А., Кириллов С. Т.** — Письма в ЖЭТФ, 1973, т. 17, с. 663—666.
49. **Кириллов С. Т., Кожушнер М. А., Стрюков В. Б.** — ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 2249—2258.
50. **Hyde J. S.** — Ann. Rev. Phys. Chem., 1980, v. 31, p. 293—317.
51. **Гринберг О. Я., Дубинский А. А., Полуэктов О. Г., Лебедев Я. С.** — ТЭХ, 1981, т. 17, с. 806—813.
52. **Дзюба С. А., Цветков Ю. Д.** — Хим. физика, 1982, т. 1, с. 1197—1204; 1984, т. 3, с. 1705—1711.
53. **Egelstaff P. A.** — J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 2590—2598.
54. **Пивень Н. П., Бендерский В. А.** — Хим. физика, 1983, т. 2, с. 948—954; 1984, т. 3, с. 386—392.
55. **Hyde J. S. e. a.** — J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 1655—1667.
56. **Huisjen M., Hyde J. S.** — Ibid., 1974, v. 60, p. 1682—1683.
57. **Goldstein M.** — Ibid., 1971, v. 55, p. 4245—4252.
58. **Dorio M. M., Chien J. C. W.** — Macromolecules, 1975, v. 8, p. 734—739.
59. **Пивень Н. П., Бендерский В. А., Куликов А. В., Любовская Р. Н.** — Хим. физика, 1984, т. 3, с. 1712—1718.

ELECTRON-ELECTRON DOUBLE RESONANCE IN PHYSICAL CHEMISTRY

V. A. Benderskii, N. P. Piven

Summary

Electron-electron double resonance (ELDOR) is based on a change in the intensity of ESR line at saturating another line with strong microwave field. ELDOR results from the saturation transfer (cross-relaxation) in multi-level spin-systems. The main mechanisms of ELDOR are presented: spin exchange, nuclear relaxation, forbidden electron-nuclear transitions and molecular rotation. The use of ELDOR is discussed for the improvement of spectral resolution of the complex ESR spectra, to studies of free radical structure and magnetic relaxation phenomena in free radical solutions and in irradiated organic crystals, as well as to studies of slow molecular motions (tumbling and translation with characteristic times up to 10^{-3} s) in viscous liquids and non-crystalline solids.

УДК 541.85

7. РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ

В. И. Нефедов

Институт общей и неорганической химии АН СССР, Москва

Рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС) стала в последние годы одним из основных физических методов изучения строения вещества и поверхности твердых тел, хотя еще в шестидесятых годах такого рода исследования проводили лишь в нескольких лабораториях. Этим методом можно идентифицировать все элементы, кроме водорода, и исследовать все вещества в любом агрегатном состоянии. Метод позволяет проводить количественный анализ, определять функциональные группы, степень окисления исследуемого элемента и оценивать его эффективный заряд в соединениях, изучать валентные зоны и уровни, природу химической связи в координационных и элементорганических соединениях, процессы окисления, адсорбции и катализа.

Метод основан на явлении фотоэффекта с использованием монохроматического рентгеновского излучения; он позволяет определять энергии связи $E_{св}$ электронов на различных уровнях на основании измеренных кинетических энергий фотоэлектронов:

$$E_{св} = h\nu - E_{кин}.$$

Энергия связи или ионизации характеризует химическую связь в соединении. Величина $E_{св}$ электронов внутренних уровней приблизительно линейно зависит от эффективного заряда изучаемого атома. Если атом в соединении заряжен отрицательно, то энергия $E_{св}$ уменьшается, а при положительном заряде — увеличивается по сравнению с $E_{св}$ для свободного элемента.

Поскольку такие характеристики, как степень окисления атома и природа химической связи с соседними атомами, влияют на эффективный заряд атома, то на основании величин $E_{св}$ можно определить степень окисления, природу атомов и функциональных групп в соединении, способ координации лигандов, взаимное влияние лигандов. В частности, с ростом степени окисления растет величина $E_{св}$, и при одинаковом окружении изучаемого атома с различными степенями окисления в соединениях значение $E_{св}$ растет примерно на 1 эВ при увеличении степени окисления на единицу.

Рентгеноэлектронная спектроскопия позволяет также различать лиганды — доноры и лиганды — акцепторы в координационных соединениях путем сравнения энергий связи атомов лиганда до и после координации. Например, энергия связи 2*p*-электрона фосфора (P 2*p*) в PPh_3 до координации равна 130,9 эВ, а после координации 131,6 эВ. Следовательно, электронная плотность атома P после координации уменьшилась, т. е. PPh_3 является донором. Для молекулы CO, напротив, энергии O 1*s* и C 1*s* при координации уменьшаются, следовательно, молекула CO является акцептором.

Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопии широко применяются для изучения валентных уровней и зон. Рентгеноэлектронный спектр валентных уровней является, по сути, проекцией произведения электронной плотности соответствующих уровней и вероятности их фотоионизации на ось энергии связи. Энергия ионизации (связи) валентных уровней или особых точек электронных зон определяется прямо из эксперимента, а зависимость интенсивности от вида волновой функции уровня можно использовать для изучения самой волновой функции.

Интенсивность линий спектра наряду с энергией $E_{св}$ является весьма важной характеристикой. Она пропорциональна числу атомов в образце и используется для определения состава, в первую очередь состава поверхности твердых тел. Возможность анализа поверхности связана со следующими обстоятельствами.

При прохождении образца фотоэлектроны взаимодействуют с его атомами и теряют при этом часть кинетической энергии, вследствие чего они не вносят вклад в изучаемую линию. Длина свободного пробега фотоэлектрона (без взаимодействий) с кинетической энергией 300—1200 эВ составляет около 1,5—3 нм. Следовательно, рентгеноэлектронные спектры несут информацию лишь о самом верхнем поверхностном слое образца. При использовании ионного травления, при котором последовательно удаляются слои образца, можно получить профиль концентраций по глубине образца.

В настоящее время взаимосвязь интенсивности спектра и концентрации изучаемого элемента в образце хорошо изучена. Точность рентгеноэлектронного количественного анализа поверхности выше, чем в других методах. Рентгеноэлектронные спектры позволяют определять также и толщину сверхтонких поверхностных пленок и покрытий. Эти возможности привели к широкому использованию рентгеноэлектронной спектроскопии для исследования поверхности и процессов, протекающих на ней — окислению сплавов и полупроводников, коррозии, адсорбции, катализа и др.

В настоящем обзоре изложены физические основы рентгеноэлектронной спектроскопии и освещены две важнейшие области применения — изучение природы химической связи и исследование поверхности твердых тел.

СОДЕРЖАНИЕ

7.1. ВВЕДЕНИЕ. ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА РЭС

Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия — современные физические методы исследования химической связи и электронного строения соединений, состава и структуры поверхности твердых тел. В конце 60-х годов благодаря работам шведского физика К. Зигбана в области рентгеноэлектронной спектроскопии [1, 2] и советского физика Ф. И. Вилесова в области фотоэлектронной спектроскопии [3], эти методы стали одними из самых распространенных в химии и физике. Во всех промышленно развитых странах менее чем за десятилетие был налажен выпуск соответствующих спектрометров.

Такое широкое и быстрое распространение этих методов связано с универсальностью и с большой, часто уникальной, информацией, которую нельзя получить с помощью других методов. С помощью рентгеноэлектронной спектроскопии можно исследовать все элементы, кроме водорода, при содержании элемента в образце 10^{-5} г (порог обнаружения элемента этим методом 10^{-7} и даже 10^{-9} г). Относительное содержание элемента в образце может составлять доли процента. Образцы могут представлять собой твердые тела, газы, замороженные жидкости, их можно охлаждать и нагревать в широких пределах, осуществлять реакции различных газов с поверхностью образца.

Из многообразия исследований необходимо выделить три важнейших направления.

Исследование энергий связи внутренних электронов. По энергиям связи внутренних электронов можно определить степень окисления элемента в химических соединениях, наличие различных функциональных групп, способ координации и донорно-акцепторную способность лигандов в координационных соединениях, распределение эффективных зарядов в соединениях, провести количественный анализ.

Исследование энергии связи валентных электронов. Фотоэлектронная и рентгеноэлектронная спектроскопия являются

сейчас самыми распространенными и прямыми методами изучения электронной структуры атомов и молекул газов и твердых тел. К середине 70-х годов благодаря этим методам накоплен обширный и достоверный экспериментальный материал об электронной структуре химических соединений, что стимулировало развитие теории; впервые появился надежный и простой способ проверки достоверности теоретических расчетов и допущений.

Исследование поверхности твердых тел. Рентгеноэлектронная спектроскопия дает в настоящее время наиболее достоверные сведения о количественном составе вещества в сверхтонких поверхностных пленках. Крайне важно, что этим методом можно исследовать все вещества независимо от их электропроводности — металлы, сплавы, полупроводники, диэлектрики. Наряду с элементным составом можно определять ряд структурно-химических характеристик. Фотоэлектронная спектроскопия дает ценную информацию о специфике электронного строения поверхности. Все это делает рентгеноэлектронную и фотоэлектронную спектроскопии наиболее распространенными методами исследования поверхности, дающими важные и интересные результаты как в научном, так и в прикладном аспекте при изучении адсорбции, катализаторов, коррозии, окисления металлов, сплавов и полупроводников, диффузии, границ раздела фаз, флотации, адгезии, трения, радиационного повреждения поверхности и т. д. Более детально ознакомиться с этими методами можно, обратившись к монографиям [1—8].

7.2. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОГО МЕТОДА

7.2.1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Принципиальная схема электронного спектрометра показана на рис. 7.1. Рентгеновское или ультрафиолетовое излучение попадает на образец и выбивает электроны внутренних и валентных уровней. При использовании рентгеновского излучения (обычно линии Al$K\alpha$ с энергией кванта $h\nu = 1486$ эВ или Mg$K\alpha$

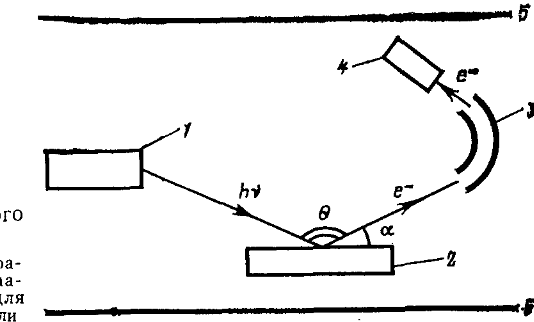


Рис. 7.1. Схема электронного спектрометра:
1 — источник излучения; *2* — образец; *3* — электронный монохроматор; *4* — детектор; *5* — экран для защиты от магнитного поля Земли

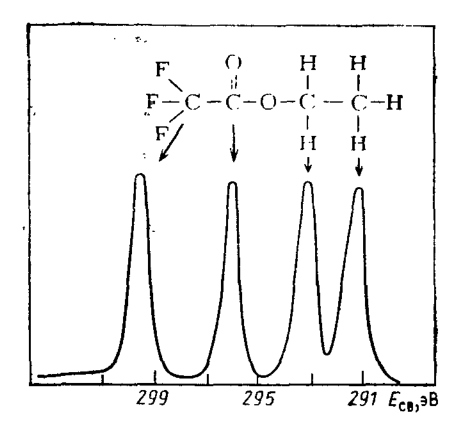


Рис. 7.2. Спектр соединения с неэквивалентными атомами углерода ($C1s$-линия)

с $h\nu=1254$ эВ) полученные спектры называют рентгеноэлектронными, а при использовании УФ-излучения (линии HeI с $h\nu=21{,}2$ эВ или HeII с $h\nu=40{,}8$ эВ) — фотоэлектронными. Выбитые фотоэлектроны попадают в монохроматор *3* для определения их кинетической энергии $E_{кин}$ и фокусировки. Затем сфокусированный монохроматический пучок электронов, соответствующий определенной линии спектра, попадает в детектор *4*. Суть метода электронной спектроскопии заключается в определении энергии связи $E_{св}$ электрона в образце на основе закона сохранения энергии:

$$E_{св}=h\nu-E_{кин}. \qquad (1)$$

Значения $E_{св}$ внутренних электронов специфичны для данного атома: на их основе однозначно определяется состав химического соединения. Кроме того, $E_{св}$ внутренних электронов отражает характер взаимодействия исследуемого атома с другими атомами в соединении, т. е. зависит от вида химической связи. В принципе каждому неэквивалентному атому соответствует свой максимум спектра [9] (рис. 7.2), хотя некоторые максимумы могут сливаться, давая одну полосу с увеличенной интенсивностью. Рентгеноэлектронные спектры принято записывать следующим образом: рядом с символом элемента дают обозначения электронного уровня, с которого выбит электрон, например: C1s (1s-электроны углерода), Pt4f (4f-электроны платины).

7.2.2. ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ

Можно показать [1, 2, 4], что величина $E_{св}$ внутреннего электрона атома А в химическом соединении следующим образом зависит от эффективного заряда q атома А и электростатического потенциала U, создаваемого другими атомами вокруг атома А (потенциал U называют потенциалом Маделунга):

$$E_{св}=Kq_A+U+\text{const}. \qquad (2)$$

(где K — постоянная).

Из соотношения (2) следует линейная зависимость между $E_{св}$ и q, что действительно подтверждается большинством имеющихся данных.

Для удобства в рентгеноэлектронной спектроскопии пользуются химическим сдвигом $\Delta E_{св}$, показывающим различие между $E_{св}$ в исследуемом соединении и некотором стандарте:

$$\Delta E_{св}=E_{св}-E_{св}\ (\text{станд.}). \qquad (3)$$

В качестве стандартного служит значение $E_{св}$, полученное для кристаллической модификации элемента, например $E_{св}$ кристаллической серы — для соединений серы. Поскольку для элемента $q_A\approx 0$ и $U\approx 0$, то согласно (2) химический сдвиг равен:

$$\Delta E_{св}=Kq_A+U. \qquad (4)$$

Таким образом, положительный химический сдвиг свидетельствует о положительном эффективном заряде изучаемого атома А в химическом соединении, а отрицательный сдвиг — об отрицательном заряде. (На сдвиг влияет также энергия релаксации изучаемого уровня, более подробно см. [4—6, 8].) Сдвиг пропорционален эффективному заряду изучаемого атома. Так как изменение эффективного заряда атома А зависит от степени окисления атома А, природы соседних атомов и геометрической структуры соединения, очевидно, что соотношение (4) позволяет определять функциональные группы, степень окисления атома, способ координации лигандов и ряд других практически важных характеристик вещества.

7.3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

7.3.1. СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ

Рентгеноэлектронный метод — один из основных методов определения состава поверхности [8, 10]. Применение метода для этих целей связано с прямой зависимостью интенсивности I_{Ai} (i — электронный уровень) линий изучаемого атома А от его концентрации c_A в поверхностном слое толщиной, сопоставимой с длиной свободного пробега электрона в веществе λ, которая составляет обычно 2—3 нм:

$$I_{Ai}\approx c_A\sigma_{Ai}\lambda_i. \qquad (5)$$

В уравнении (5) величина σ_{Ai} (сечение фотоионизации уровня i) отражает вероятность ионизации уровня i в атоме А. Для уровней i и k атомов А и В на основе (5) можно записать

$$\frac{c_A}{c_B}=\frac{I_{Ai}/(\sigma_{Ai}\lambda_i)}{I_{Bk}/(\sigma_{Bk}\lambda_k)}. \qquad (6)$$

Величины σ_{Ai}, λ_i, σ_{Bk}, λ_k можно рассчитать теоретически, а на основе измеренных значений I_{Ai} и I_{Bk} определить c_A/c_B. Более надежен метод градуировочных кривых. Уравнение (6) можно переписать в виде

$$c_A/c_B=\text{const}\ (I_{Ai}/I_{Bk}). \qquad (7)$$

Если измерить $I_{A\,i}/I_{B\,k}$ для нескольких известных значений c_A/c_B, то можно экспериментально определить значение постоянного множителя в уравнении (7), а затем использовать это уравнение для определения неизвестных отношений c_A/c_B по измеренным значениям $I_{A\,i}/I_{B\,k}$.

7.3.2. СОСТАВ ОБРАЗЦА ПО ГЛУБИНЕ

На этой проблеме остановимся более подробно, поскольку она не нашла еще достаточного отражения в опубликованных монографиях и обзорах.

Для определения концентрации элементов по глубине образца необходимо последовательно удалять верхние слои образца и проводить количественный анализ по мере обнажения более глубоких слоев. Чтобы удалить поверхностные слои, применяют ионное травление. Поток ионов, например Ar^+, Kr^+, разгоняется в специальных ионных пушках до кинетических энергий от нескольких сот до нескольких тысяч электрон-вольт. Эти ионы, ударяясь о поверхность образца, выбивают из него атомы — происходит ионное травление. Скорость ионного травления довольно велика — за минуту с образца удаляется слой толщиной от единиц до десятков нанометров. Через определенные промежутки времени проводят рентгеноэлектронный анализ состава поверхности и получают зависимость интенсивностей от времени травления или от глубины, если известна скорость ионного травления.

В качестве примера на рис. 7.3 представлено изменение интенсивностей рентгеноэлектронных линий C 1*s*, O 1*s*, Si 2*p*, Al 2*p* от времени травления *t* ионами Ar^+ образца, который представляет собой слой напыленной на Al полимерной пленки, содержащей Si, C, O. Поскольку толщина пленки составляет несколько десятков нанометров, то для $t=0$ линия Al 2*p* не наблюдается. Первоначальное изменение интенсивностей связано с удалением слоя загрязнений, затем следует полимерная пленка, характеризующаяся постоянными значениями интенсивностей линий C 1*s*, O 1*s*, Si 2*p*. После стравливания основной массы полимерной пленки уменьшается интенсивность линий C 1*s*, Si 2*p* и появляется линия Al 2*p*. Линия O1*s* становится более интенсивной, поскольку металлический Al покрыт оксидом Al_2O_3. После прохождения слоя оксида Al_2O_3 интенсивность линии O1*s* падает, а интенсивность линии Al2*p* продолжает расти. Очевидно, что на

Рис. 7.3. **Зависимость интенсивности** *I* **рентгеноэлектронных линий от времени** *t* **ионного травления образца**

основе зависимости интенсивности от времени травления можно получить информацию о распределении элементов в образце.

Так как ионное травление изменяет относительное содержание элементов на поверхности изучаемого образца, возникает задача определения истинного распределения концентраций $c(x)$ по глубине образца на основании измеряемых интенсивностей рентгеноэлектронных линий $I(x)$. Эта задача (восстановление профиля) решалась авторами работ [11—17]. В общем случае величины $c(x)$ и $I(x)$ связаны между собой интегральным уравнением

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(x)\, g(x-y,\, y)\, dy, \qquad (8)$$

где $g(x-y,\, y)$ — аппаратурная функция, учитывающая искажение истинного профиля при ионном травлении.

К настоящему времени решение уравнения (8) получено только для нескольких наиболее простых случаев. В [13] описан способ коррекции экспериментальных данных в предположении, что при травлении поверхность образца остается идеально гладкой, а все искажения обусловлены конечной глубиной анализа (для РЭС и Оже-ЭС глубина анализа L равна длине свободного пробега λ электронов, умноженной на синус угла выхода: $\lambda \sin\alpha$). Тогда $g(x-y,\, y)$ равно просто $\exp(-y/L)$, и вместо (8) имеем:

$$I(x) = \int_{0}^{\infty} c(y) \exp(-y/L)\, dy. \qquad (9)$$

Уравнение (9) легко решается:

$$c(x) = I(x) - L\,(dI_x/dy). \qquad (10)$$

Формула (10) использована в работе [13] при нахождении профиля на границе раздела оксид кремния — кремний, а в работах [14, 15] — на границах раздела германий — кремний, оксид ниобия — ниобий и никель — тонкая пленка хрома (~ 1 нм) — никель. Применение формулы (10) позволяет более правильно определить положение границы раздела фаз. Коррекция измеренных зависимостей $I(x)$ на конечную глубину анализа приводит к тому, что, во-первых, кажущиеся профили становятся более крутыми и, во-вторых, точка пересечения профилей концентрации различных элементов сдвигается в глубь образца на $\sim 0{,}7\,L$.

Следует отметить, что искажение профилей, связанное с конечной глубиной анализа, не является главным. Наиболее сильное маскирующее влияние на истинные профили оказывают шероховатость поверхности образца после ионного травления и эффекты вбивания и преимущественного распыления.

В зависимости от принятой модели ионного травления аппаратурная функция $g(x-y, y)$ может иметь различный вид. Однако ввиду сложности процессов, наблюдающихся при распылении (послойном удалении) образца ионным пучком, стараются экспериментально определить $g(x-y, y)$ на основании измерений профиля концентраций для заданных слоистых систем. Например, для образца, представляющего собой тонкий слой какого-либо элемента в матрице на глубине y, функция $g(x, y)$ соответствует измеряемой зависимости $I(x)$. Аппаратурную функцию можно также определить из данных о $I(x)$ для пленки толщиной y, нанесенной на полубесконечную подложку. В последнем случае $g(x, y)$ равна производной $dI(x)/dx$. Для некоторых систем (Ta_2O_5 — Ta, SiO_2 — Si) $g(x-y, y)$ оказывается независимой от y и, следовательно, от времени травления. В этом случае уравнение (8) приобретает более простой вид:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(x)\, g(x-y)\, dy. \qquad (11)$$

и эффективно решается с использованием преобразований Фурье [11, 16]. В более общем случае, когда зависимостью аппаратурной функции от толщины стравленного слоя пренебречь нельзя, следует пользоваться для решения уравнения (11) либо итерационной процедурой, предложенной в [16], либо методом [17], основанном на разложении функций $I(x)$ и $c(x)$ в ряд.

Восстановление профилей концентрации элементов по интенсивностям рентгеноэлектронных спектров можно проводить также без использования ионного травления.

В работе [18] предложен метод получения информации о распределении элементов по глубине образца из распределения фотоэлектронов по кинетическим энергиям вблизи основного максимума. Этот метод основан на результатах, полученных авторами ранее [19] при анализе энергетических распределений, вышедших из образца фотоэлектронов с учетом как неупругих, так и упругих столкновений. В работе [19] показано, что это распределение сильно зависит от пути, пройденного фотоэлектроном в материале образца до выхода на поверхность.

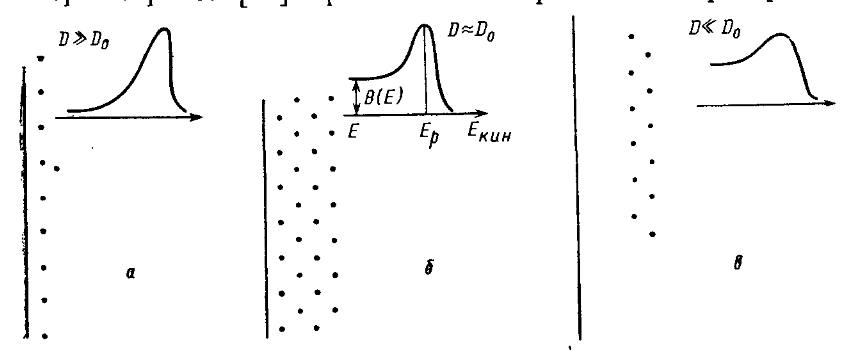


Рис. 7.4. Вид спектра в зависимости от соотношения величин D и D_0 (см. текст). Вертикальной линией показано положение поверхности, а точками — распределение исследуемого элемента в образце

На рис. 7.4 схематически представлены рентгеноэлектронные спектры в области основного пика при $E_{кин}=E_p$ (где E_p — кинетическая энергия фотоэлектрона). Предложено использовать для характеризации свойств однородной среды, через которую движется фотоэлектрон, параметр

$$D(\Delta E) = A_p/B(E),$$

где A_p — площадь основной линии; $B(E)$ — интенсивность линии на расстоянии $\Delta E = E_p - E$ от основного максимума.

Проведены измерения величин $D(\Delta E = 30$ эВ) для поликристаллических чистых металлов Ni, Cu, Mo, Ag, Ta, W и Pt с использованием излучения возбуждения Mg $K\alpha$. Установлено, что для всех металлов (18 линий с E_p из диапазона от 300 до 1200 эВ) значение D ($\Delta E = 30$ эВ) оказалось с точностью $\approx 25\%$ равным $D_0 = 23{,}0$ эВ. Обнаруженный факт существования «универсального» значения D_0 позволил предложить способ качественного определения распределения атомов X в матрице Y на основе сопоставления величин D ($\Delta E = 30$ эВ) для линий X со значением D_0. Некоторые возможные профили концентрации элементов X по глубине образца и ожидаемые для этих профилей соотношения между D и D_0 представлены на рис. 7.4. В качестве иллюстрации предложенного метода проведены измерения параметров D для образцов, имеющих следующую слоистую структуру: подложка из Al — монослой Ag — пленка Al толщиной d от 0 до 7 нм. Как и предсказывалось, при $d=0$ измеренное значение $D = A_p/B$ оказалось равным 50 эВ $\gg D_0$, что соответствует случаю рис. 7.4, *а*. С ростом d измеренные для линии Ag $3d$ параметры D резко падают до 15—10 эВ, что соответствует рис. 7.4, *в*: $D \ll D_0$.

В работе [20] рассмотрен наиболее общий подход к количественному определению профилей концентраций элементов по данным рентгеноэлектронной спектроскопии. Угловые распределения отношений интенсивностей линий I_A и I_B элементов бинарного сплава AB после разбиения образца на параллельные поверхности слои толщиной x_0 можно записать в виде:

$$I_A(\alpha_i)/I_B(\alpha_i) = (\sigma_A/\sigma_B) \sum_{j=1}^{n} \left\{ c_A(j)\,[1-\exp(-x_0/\lambda \sin\alpha)] \times \prod_{\substack{k=1\\ j\geq 2}}^{j-1} \exp(-x_0/\lambda \sin\alpha_i) \right\} \Bigg/ \sum_{j=1}^{n} \left\{ c_B(j)\,[1-\exp(-x_0/\lambda \sin\alpha)] \times \prod_{\substack{k=1\\ j\geq 2}}^{j-1} \exp(x_0/\lambda \sin\alpha_i) \right\}, \qquad (12)$$

где α_i — угол выхода фотоэлектронов; σ_A и σ_B — сечения фотоионизации; n — число учитываемых слоев.

Концентрации элементов $c_A(j)$ и $c_B(j)$ в слое с номером j можно найти путем минимизации функционала

$$F=\sum_i \{[I_A(\alpha_i)/I_B(\alpha_i)]-I_A(\alpha_i)/I_B(\alpha_i)\}^2, \quad (13)$$

где суммирование ведется по всем экспериментальным точкам.

Однако в работе [20] установлено, что непосредственное использование выражений (12) и (13) в процедуре минимизации, например, симплекс-методом приводит к трудностям, обусловленным неустойчивостью к входным данным. А именно, можно получить совершенно различные профили элементов А и В при изменении отношения $[I_A(\alpha_i)/I_B(\alpha_i)]$ всего на 0,001%, что пренебрежимо мало по сравнению с типичными экспериментальными погрешностями.

Единственный способ преодоления такой неустойчивости — использовать при минимизации некоторую априорную информацию о зависимости концентрации c_A и c_B от глубины x. Установлено, что на функции $c_A(x)$ и $c_B(x)$ должны быть наложены по крайней мере два ограничения. Во-первых, они должны быть ограниченными ($0\leqslant c_A$, $c_B\leqslant$const) и, во-вторых, быть монотонно невозрастающими или монотонно неубывающими, т. е. не иметь локальных экстремумов вблизи поверхности образца.

Возможности разработанного метода восстановления профилей из угловых распределений интенсивностей рентгеноэлектронных спектров проиллюстрированы на примере систем Ag—Al_2O_3, SiO_2—Si, Cu—Ni. Показано, что при этом достигается разрешение по глубине порядка $\lambda/3$ [20] (где λ — длина свободного пробега фотоэлектронов без неупругих столкновений). Представляется перспективным расширение этого метода на более общие распределения концентраций (в том числе и с экстремумом вблизи поверхности образца) и на случай зависимости λ от состава (при этом задача восстановления профиля становится нелинейной).

7.3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Эта задача часто встречается в микроэлектронике при приготовлении различных защитных покрытий, при изучении химических реакций газ — твердое тело. Рентгеноэлектронная спектроскопия — единственный метод, позволяющий оценить толщину сверхтонких пленок (от 0,5 до 3,0 нм), а также непрерывность покрытия (отсутствие пор). В комбинации с ионным травлением можно оценить толщину пленок до нескольких микрометров.

Определение толщины сверхтонких пленок [8] основано на уменьшении интенсивности $I_A(\alpha)$ линии элемента А, покрытого

пленкой толщиной d:

$$I_A(d)=I_A(0)\exp[-d/(\lambda\sin\alpha)], \quad (14)$$

где $I_A(0)$ — интенсивность линии элемента А без пленки (угол α – см. рис. 7.1); λ — длина свободного пробега фотоэлектрона в пленке.

Для расчета d по уравнению (14) достаточно измерить $I_A(\alpha)$ при двух различных значениях угла α.

7.3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

При адсорбции происходит пространственная фиксация орбиталей атома или молекулы, поэтому интенсивность фотоэлектронных спектров валентных уровней зависит от взаимной ориентации орбитали, вектора поляризации падающего излучения и направления фотоэлектрона. Важное соотношение для дифференциального сечения фотоионизации σ_{nl} атомной орбитали Φ_{nlx} получено в работах [21, 22] при использовании плоской волны в качестве функции фотоэлектрона:

$$d\sigma_{nl}/d\Omega\sim(\vec{E}\cdot\vec{k})^2\,|\,Y_{lm}(\theta_k\Phi_k)\,|^2, \quad (15)$$

где $\vec{k}$ — направление выхода фотоэлектрона, $\vec{E}$ — поляризация фотона; $Y_{lm}(\theta_k\Phi_k)$ — сферическая гармоника в функции начального состояния.

Согласно (15) эмиссия фотоэлектронов перпендикулярно к вектору поляризации $\vec{E}$ запрещена, так как $\vec{E}\cdot\vec{k}=0$ при $\vec{E}\perp\vec{k}$. В [23] показано, что соотношение (15) справедливо и для функций конечного состояния, рассчитанных в модели центрального поля. В общем случае соотношение (15) может, однако, оказаться неточным для функций конечного состояния, отличающихся от плоской волны.

Ряд качественных результатов можно получить на основе соображений симметрии. Рассмотрим этот подход.

Для адсорбированных на поверхности xy молекул спектры электронов внутренних и валентных уровней можно получить для различных углов α, θ, Φ (рис. 7.5). Интенсивность I фотоэлектронов зависит от матричного элемента

$$I\sim\langle i\,|\,\hat{A}\cdot\hat{P}\,|\,f\rangle, \quad (16)$$

где i, f — волновые функции начального и конечного состояний; $\hat{A}$ — векторный потенциал падающего излучения; $\hat{P}$ — оператор импульса.

В силу векторного характера $\hat{A}$ и $\hat{P}$ интенсивность I зависит от углов α, θ и Φ и от поляризации ионизирующего излучения.

В настоящее время угловую зависимость I широко используют для определения симметрии функции и геометрического расположения молекулы на субстрате (см. монографию [8] и обзоры [24, 25]).

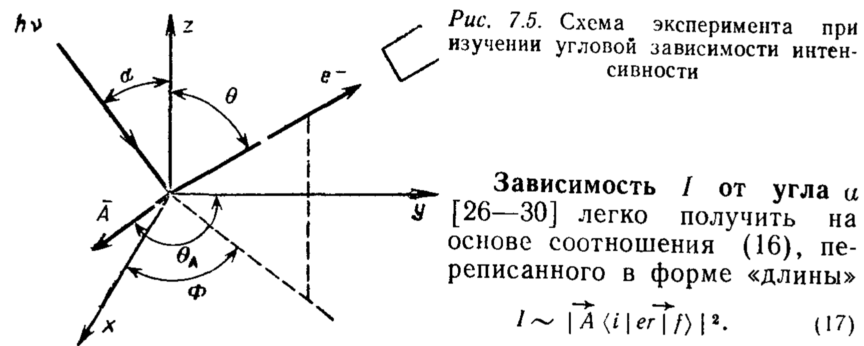


Рис. 7.5. Схема эксперимента при изучении угловой зависимости интенсивности

Зависимость I **от угла** α [26—30] легко получить на основе соотношения (16), переписанного в форме «длины»

$$I \sim |\vec{A}\langle i|e\vec{r}|f\rangle|^2. \qquad (17)$$

Наиболее четко зависимость I от α проявляется для случая $\theta=0$, т. е. при перпендикулярной эмиссии электронов. Чтобы величина I отличалась от нуля, функция f не должна иметь узел в месте расположения детектора, а если ось z является осью симметрии, то f должна сохраняться при всех операциях симметрии, т. е. относиться к полносимметричному представлению a_1. На основе этого требования каждому r и $\vec{A}$ соответствует определенная симметрия, поскольку матричный элемент перехода тоже должен быть инвариантен по отношению к операциям симметрии и относиться к полносимметричному представлению a_1. Отсюда следует, что функция i должна относиться к тому же неприводимому представлению, что и компоненты p_i или r_i. Например, для точечных групп симметрии C_{4v} и C_{2v} состояниям a_1 и e отвечает поляризация фотона z и x, y; в точечной группе C_{2v} состояниям a_1, b_1 и b_2 отвечают поляризации z, x и y. В качестве иллюстраций этих общих положений рассмотрим два примера: спектры атома O на металлическом Ni [27, 28] и спектры C_6H_6 на Pd [30].

Спектры валентных уровней системы Ni/O в зависимости от угла α (цифры у кривых) показаны на рис. 7.6. При адсорбции атома O на атоме никеля, окруженного четырьмя другими атомами никеля, возникает локальная система симметрии C_{4v}. Следует ожидать образования двух валентных уровней $a_1(O2p_z$, σ-связь O—Ni) и $e(O2p_{x,y}$,

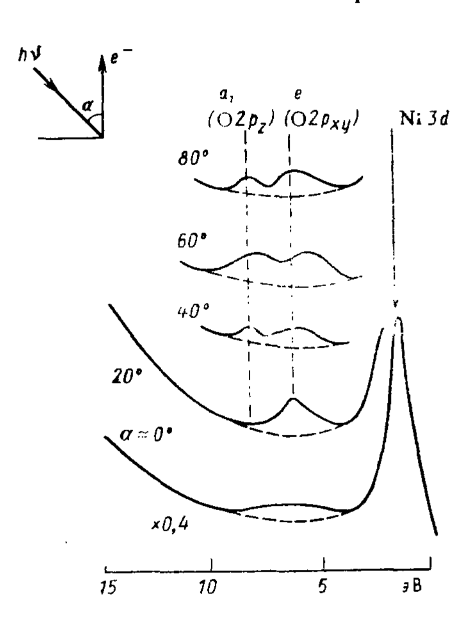


Рис. 7.6. Спектры He (II) системы Ni (001)/O_2 при $\theta=0$. Пунктир показывает линию фона

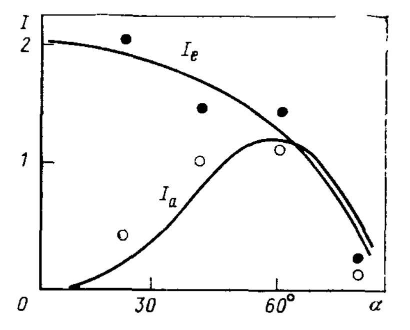


Рис. 7.7. Теоретические (кривые) и экспериментальные (темные точки для уровня e и светлые для уровня a_1) зависимости I_a и I_e от угла α

Рис. 7.8. Спектры He (I) системы Pd(100)+C_6H_6 в зависимости от угла α (внизу спектр свободной молекулы C_6H_6)

π-связь O—Ni). Поскольку для возбуждения спектра использовалось неполяризованное излучение He II, то при $\alpha \to 0$ поляризация фотона соответствует x, y и интенсивность фотоэмиссии для уровня a_1 должна быть равна нулю. Для $\alpha \to 90°$ поляризация фотона соответствует z, x и интенсивность уровня e должна быть меньше, чем при $\alpha \to 0$. На основе этих соображений можно идентифицировать уровни a_1 и e (см. рис. 7.6). На рис. 7.7 изображены теоретические и экспериментальные зависимости I_{a1} и I_e.

В качестве следующего примера на рис. 7.8 приведены спектры C_6H_6/Pd при углах α от 0 до 80°. В качестве функции конечного состояния рассмотрены представления a_{1g} и a_{2u} (в рамках симметрии D_{6v} для свободного C_6H_6), которые переходят в a_1 (в рамках симметрии C_{6v} для адсорбированного C_6H_6). Результаты теоретическо-группового анализа, выявляющего разрешенные переходы на основе выражения (17), представлены в табл. 7.1.

Таким образом, при $\theta=0$ в случае x, y-поляризации можно наблюдать уровни e_{1g} и e_{1u}, а при z-поляризации — уровни a_{2u} и a_{1g}. Орбитали e_{2g}, b_{2u} и b_{1u} нельзя наблюдать при этих поляризациях. В работе [30] использовалось неполяризованное излучение He I, поэтому угол $\alpha=20°$ близок к поляризации x, y, а угол $\alpha=60°$ — к поляризации z. Поскольку при $\alpha=20°$ интенсивны максимумы A, C, но D слаб, а при $\alpha=60°$ максимумы A и C уменьшаются, но D увеличивается, причем максимум B в обоих случаях отсутствует, то максимумы A, C, D, B отвеча-

Таблица 7.1. Разрешенные переходы и поляризация фотонов

i							f
e_{1g}	e_{2g}	a_{2u}	e_{1u}	b_{2u}	b_{1u}	a_{1g}	
—	—	z	x, y	—	—	—	a_{1g}
x, y	—	—	—	—	—	—	a_{2u}

ют уровням e_{1g}, e_{1u}, a_{1g} и e_{2g} соответственно. В спектре свободной молекулы C_6H_6 π-уровень a_{2u} находится в районе B (B′). В адсорбированной он углубился и перешел в район C. Следовательно, оба π-уровня e_{1g} и a_{2u} при адсорбции взаимодействуют с субстратом и увеличивают свои энергии связи примерно на 0,7—0,8 эВ.

Зависимость I от α широко используется для идентификации уровней адсорбированных молекул (см., например, [31, 32] для CO, C_2H_2, C_2H_4).

Зависимость от θ и α использована в работах [33—35] для определения способа координации молекулы CO на Ni и Pt. Измерялось отношение интенсивностей уровней $4\sigma/(1\pi+5\sigma)$ в зависимости от угла θ, причем угол между направлением падений фотонов и выхода фотоэлектронов сохранялся постоянным. На основе расчета [36] определялась эта зависимость для различных типов ориентации CO к поверхности Ni. Оказалось, что экспериментальные данные лучше всего отвечают координации Ni—CO перпендикулярно к поверхности Ni.

Подчеркнем, что адсорбция CO перпендикулярно к поверхности металла не является общим правилом. В работе [37] на основе изучения угловой зависимости интенсивности установлено отклонение оси CO от перпендикуляра к поверхности на 26° при адсорбции CO на Pt (110). Этот результат подтвержден в работе [38]. На плоскостях Pt (111) и Pd (111) молекула CO адсорбируется перпендикулярно к поверхности [39, 40].

Зависимость интенсивности от углов θ и α широко используется для определения способа координации и идентификации валентных уровней адсорбированных молекул.

7.4. ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Для иллюстрации возможностей метода при изучении структуры химических соединений рассмотрим шесть примеров, связанных с аддитивным характером химических сдвигов, определением функциональных групп, степени окисления, зарядов NO-группы в нитрозилах, способа координации лигандов и с перераспределением электронной плотности в результате взаимного влияния лигандов.

Таблица 7.2. Значения ΔE(C—B_j) для C1s-линии

B_j	ΔE, эВ	B_j	ΔE, эВ	B_j	ΔE, эВ
—H[а]	0,0	$—CH_n[OC(O)Y]_m$[в]	0,6	=O	3,0
$—CH_nR_m$[б]	−0,1	—C(O)Y	0,3	$—NH_2$	0,8
$—CH_nF_m$	0,3	$—O^-$ или —OM[г]	0,6	—Br	1,1
$—CH_n(NR_2)_m$	0,0	—OR	1,6	—Cl	1,5
$—CH_n(OR)_m$	0,2	—CC(O)Y	2,3	—F	2,7
$—CH_nCl_m$	0,2	=S	1,1		

[а] по определению; [б] R — углеродный радикал или H; [в] Y=Cl, CF_3, CH_3, OR; [г] M — металл.

7.4.1. АДДИТИВНЫЙ ХАРАКТЕР ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ

Анализ экспериментальных данных показывает, что значение $\Delta E_{св}$ [см. соотношение (3)] можно представить с достаточной точностью в виде суммы $\Sigma(j)\Delta E(A—B_j)$, где $\Delta E(A—B_j)$ — вклад связи A—B_j в общий сдвиг. Это позволяет оценивать величины $\Delta E_{св}$, а также судить о возможных соседях B атома A в связях A—B_j. Аддитивные схемы сдвигов известны для многих элементов: C, N, Si, P, As, S, Pt, Pd, Ir, Rh, Co и некоторых других [4, с. 35]. В качестве примера приведем данные для расчета энергии C1s (табл. 7.2).

Данные табл. 7.2 позволяют рассчитать сдвиг C1s практически в любом алифатическом соединении. Начальное значение E_0 равно 285 эВ, поэтому легко получить также и абсолютные значения. Степень соответствия рассчитанных и экспериментальных значений достаточно высока. Например, в соединении $CH_3CH_2OC(O)CH_3$ рассчитанные сдвиги C 1s для атомов углерода слева направо равны 0,6; 2,2; 4,5 и 0,3 эВ, а экспериментальные значения составляют 0,6; 2,1; 4,4 и 0,6 эВ; в соединении $CH_3C(O)CF_3$ эти значения равны соответственно 0,3; 3,8; 8,4 эВ и 0,4; 3,7; 7,8 эВ. Отметим, что значения ΔE (A—B_j) для различных A, но одинаковых B_j хорошо коррелируют между собой и отражают способность к оттягиванию электронной плотности от атома A.

7.4.2. ПРИРОДА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

В функциональных группах энергии связи центрального атома лишь слабо зависят от типа соединения. В табл. 7.3 приведены данные для ряда важнейших функциональных групп. Относительная интенсивность максимумов, соответствующих различным функциональным группам, пропорциональна числу та-

Таблица 7.3. Энергии связи в функциональных группах (эВ)

Группа	C1s	Группа	N1s	Группа	S2p
(Стандарт)	285				
—C(O)OH	289,5	NO_3^-	408—407	SO_4^{2-}	169—170
—COOM	289,0	NO_2^-	404,6—403,6	SO_3^{2-}	167—168
R_3COH	286,7	RNO_2	406,0	Сульфиды	161—162
R_2CO	288,0	R_4N^+	401—402	PO_4^{2-}	133
CO_3^{2-}	289—290	NH_3	400,4	Фосфиды	128—130
Карбиды	282—283	NCS^-	398,5	ClO_4^-	208—209
		CN^-	398,2—399	ClO_3^-	206—207
Бориды	188—189 (B1s)	Нитриды	397—398	Хлориды	198—200
				Силициды	99—100

ких групп в соединении. Например, в соединении $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ максимум N 1*s* групп CN в пять раз интенсивнее максимума N 1*s* группы NO. Это открывает путь к определению числа функциональных групп.

Энергия связи атома в самой функциональной группе закономерно зависит от структурных особенностей соединения; например, в анионах энергия связи его внутренних электронов растет с увеличением электроотрицательности катиона, причем наиболее сильный скачок происходит при переходе к протону: значение S2*p* равно 168,9; 169,4 и 169,8 эВ в K_2SO_4, Li_2SO_4 и $KHSO_4$ соответственно; значение C 1*s* составляет 289,3; 289,9; 290,0, 290,2 эВ в K_2CO_3, Li_2CO_3, $KHCO_3$ и $NaHCO_3$ соответственно. Основываясь на этих закономерностях и на данных, приведенных в табл. 7.3, можно определять функциональные группы в соединениях, а в ряде случаев — также и их роль в структуре соединения, например различать внутри- и внешнесферные анионы в координационных соединениях.

7.4.3. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Поскольку сдвиг линии пропорционален эффективному заряду исследуемого атома, а эффективный заряд растет с ростом степени окисления, то следует ожидать, что химический сдвиг рентгеноэлектронных линий будет увеличиваться при увеличении степени окисления атома. Как видно из данных для соединений Pt (табл. 7.4), это действительно наблюдается.

Области значений Pt 4*f* для различных степеней окисления могут перекрываться, поэтому, измерив величину Pt 4*f*, еще нельзя сказать, какую степень окисления имеет атом Pt в исследуемом соединении. Для этого необходимо учитывать характер соседних атомов или групп (лигандов). Весьма полезным оказывается следующее эмпирическое правило: если лиганды в соединениях с разными степенями окисления центрального атома одинаковы (например, в K_2PtCl_4 и K_2PtCl_6), то с ростом

Таблица 7.4. Корреляция энергий связи Pt4f (эВ) и степени окисления платины N (L = PPh_3)

Соединение	Pt4*f*	*N*	Соединение	Pt4*f*	*N*
Pt	71,3	0	$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$	73,9	2
L_3Pt	71,6	0	$Pt(NH_3)_2Cl_2$	73,9	2
$L_2Pt(PhC_2Ph)$	72,3	0	$[Pt(CH_3CONH)_2NO_3]_x$	75,2	3
$L_2Pt(C_2H_4)$	72,4	0	$[Pt(CH_3CONH)_2Cl]_x$	75,0	3
$[LPt(SPPh_2)]_2$	72,0	1	K_2PtF_6	77,8	4
$K_2Pt(NO_2)_4$	74,3	2	$K_2Pt(NO_2)_6$	76,1	4
K_2PtCl_4	74,1	2	$(Et_3P)_2PtCl_4$	76,1	4
$K_2Pt(SCN)_4$	72,8	2	K_2PtCl_6	75,7	4
K_2PtBr_4	72,8	2	K_2PtBr_6	74,8	4
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	73,6	2	K_2PtI_6	73,6	4

степени окисления на каждую единицу сдвиг увеличивается примерно на 1 эВ. Поскольку рентгеноэлектронная спектроскопия позволяет определять лиганды, то в большинстве практических случаев можно найти степень окисления центрального атома. Например, для Pt 4*f* значение энергии равно около 75 эВ и обнаружены лиганды Cl и Br. Сравнение данных по энергиям связи Pt^{II} и Pt^{IV} с соответствующими лигандами (см. табл. 7.2) показывает, что степень окисления Pt должна быть равна четырем.

Многочисленные примеры определения степеней окисления переходных элементов приведены в [4, с. 75—86; 41]. В работе [42] рентгеноэлектронные спектры с успехом использованы для определения степени окисления урана в различных соединениях и минералах.

7.4.4. ЗАРЯД ГРУППЫ NO В НИТРОЗИЛАХ

Вопрос о заряде нитрозогруппы в комплексах обсуждается уже несколько десятилетий. Одна из распространенных точек зрения последних лет заключается в том, что в комплексах с линейным фрагментом M—NO (M — металл) заряд NO-группы положителен, а в комплексах с уголковым фрагментом

M—N⁄O

заряд NO-группы отрицательный.

В настоящее время общепринято, что электронная плотность в группах NO уголковых фрагментов больше, чем в линейных. В пользу этого свидетельствуют более низкие частоты валентных колебаний ν(NO) в уголковых фрагментах и низкие значе-

ния энергии связи N1*s*, так как уменьшение этих величин в основном связано с заполнением разрыхляющей $2\pi^*$-орбитали в молекулах NO.

Вопрос о знаке заряда группы NO в линейных фрагментах *M*—NO нельзя, однако, считать решенным окончательно, поскольку имеется целый ряд экспериментальных и теоретических доказательств, показывающих, что заряд группы NO даже в линейных фрагментах *M*—NO является отрицательным. Суть проблемы заключается в следующем. Свободная молекула NO имеет электронную конфигурацию $\sigma^2(O1s)\sigma^2(N1s)1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1$. При образовании химической связи с металлом орбиталь $3\sigma^2$ играет роль донора электронной плотности NO⟶*M*, а разрыхляющая орбиталь $2\pi^*$ образует в комплексах состава $[M(NO)X_5]^{n-}$ орбиталь симметрии *e*. Если вклад разрыхляющей орбитали $2\pi^*$ при этом достаточно велик, то NO является π-акцептором и заряжена отрицательно. В этом случае степень окисления металла *M*, например, в $[M(NO)X_5]^{n-}$ (где X — одновалентный ацидолиганд) равна $N=6-n$. Если группа NO является слабым π-акцептором и заряд группы положительный (вследствие донорной функции орбитали $3\sigma^2$), то $N=4-n$. Поскольку рентгеноэлектронный метод, как пояснено выше, при наличии подходящих реперных соединений позволяет определить степень окисления металла, то естественно было применить его для решения этого вопроса.

Проанализируем экспериментальные данные, приведенные в табл. 7.5. В зависимости от заряда группы NO (NO^+, NO^0, NO^-) степень окисления Fe в $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ должна быть равна II, III и IV. Тогда энергия $Fe2p_{3/2}$ была бы равна соответственно ~708,8 эВ, как в $K_4Fe(CN)_6$, ~710,3 эВ, как в $K_3Fe(CN_6)$, или примерно на 1 эВ больше, чем в $K_3Fe(CN)_6$. Из экспериментальных значений энергий в $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$ и $Fe[Fe(CN)_5NO]$ (см. табл. 7.5) следует, что степень окисления Fe в этих соединениях равна IV, а заряд группы NO — отрицательный. Кроме того, в $K[Fe_4(NO)_7S_3]$ степень окисления железа была бы — 0,5, если считать группу NO положительной,

Таблица 7.5. Экспериментальные энергии связи (эВ)

Соединение	$Fe2p_{3/2}$	N1*s* в NO-группе
$Fe(C_5H_5)_2$	708,0	
$K_4Fe(CN)_6$	708,8	
$K_3Fe(CN)_6$	710,3	
$Fe[Fe(CN)_6NO]$	711,3	402,6
$K[Fe_4(NO)_7S_3]\cdot 2H_2O$	709,1	400,9
$Na_2Fe(CN)_5NO$	711,0	403,6

из рентгеноэлектронных данных видно, что заряд на Fe положительный.

Отрицательный заряд на группе NO, согласно рентгеноэлектронным данным, наблюдается также и для нитрозилов Ru, Rh, Os, Mo, Cr, Co (см. обзор в [4, с. 83—86]).

Вывод об отрицательном заряде группы NO можно получить также на основе энергий N1*s*. Значение N1*s* в свободной NO (после пересчета к шкале, где C1*s* равно 285,0) равно 406 эВ; в NO_3^- оно равно 407, а в NO_2^- — 404 эВ. Экстраполируя этот ряд до NO^-, можно ожидать значение 401 эВ.

Для N1*s* в $(NO)ClO_4$, где имеется группа NO^+, получено 409 эВ. Поскольку значение N1*s* в нитрозильных комплексах (400—404 эВ) меньше 406 эВ для NO, не говоря уже о значении 409 эВ для NO^+, то эти данные также свидетельствуют об отрицательном заряде на группе NO в комплексах.

7.4.5. СПОСОБ КООРДИНАЦИИ ЛИГАНДОВ

Как пояснено выше, увеличение (уменьшение) энергии связи внутренних электронов атомов соответствует уменьшению (увеличению) электронной плотности на рассматриваемом атоме. Вследствие этого при координации лиганда можно по энергии связи координирующего атома судить, является ли изучаемый лиганд донором или акцептором [4, с. 86—90, 103—108; 43]. В лигандах — донорах после координации следует ожидать повышения энергии связи атомов, координированных переходным (центральным) элементом, поскольку донор отдает часть своей электронной плотности атому. В лигандах — акцепторах происходит перенос электронной плотности от центрального атома к атомам лиганда, вследствие чего энергия связи этих атомов должна уменьшаться. В качестве примера в табл. 7.6 приведены данные об энергиях связи в свободных и координированных лигандах. Первые два лиганда (слева от PhCN) являются акцепторами, остальные (справа от PhCN) — донорами.

На основе рентгеноэлектронных данных в свободном и координированном лиганде можно также определять атом лиганда, посредством которого происходит координация. Например, из соответствующих данных для $(NH_2)_2CS$ (см. табл. 7.6) следует, что координация идет через атом S, а не через атом N. В качестве иллюстрации рассмотрим комплексы с аминокислотами. Молекула аминокислоты может координироваться различными способами (I и II):

I: M(OOC)(R)←NH₂ (цикл M—OOC—R—NH₂→M)

II: $M—OOCR\overset{+}{N}H_3\ X^-$

Известно, что способ I реализуется в соединении 1, а способ II — в соединении 4 (табл. 7.7). Способ координации аминокис-

Таблица 7.6. Энергия связи в свободных и координированных лигандах (эВ)

Лиганд	CO		C_2H_4	PhCN	Et_2S	$(NH_2)_2CS$		PPh_3
	C1*s*	O1*s*	C1*s*	N1*s*	S2*p*	N1*s*	S2*p*	P2*p*
Свободный	542,6	296,2	285,0	399,4	163,6	399,3	162,3	130,9
Координированный	539,6	293,5	283,2	400,3	164,5	400,3	163,1	131,6

Таблица 7.7. Энергия связи N1s (эВ)

№ п/п	Соединение	N1*s**
1	$1,2,3\text{-}Ph(NH_2CH_2COO)_3\cdot H_2O$	400,4
2	$Rh(NH_2CH_2COO)_2(NH_3CH_2COO)Cl$	400,4; 402,1 (2:1)
3	$Ir(NH_2CH_2COO)_2(NH_3CH_2COO)Cl$	400,4; 402,2 (2:1)
4	$Zr(OH)_8(NH_3CH_2COO)_8Cl_8\cdot 12H_2O$	402,1

* При двух максимумах указана относительная интенсивность.

лоты в соединениях 2 и 3 неизвестен. Используя, однако, соединения 1 и 4 в качестве стандарта, на основе значений N1*s* и относительных интенсивностей максимумов с энергиями 400,4 (I) и 402,1 эВ (II) можно определить способ координации аминокислот в соединениях 2 и 3. Оказалось, что в этих соединениях две молекулы аминокислоты координированы по способу I и одна молекула — по способу II.

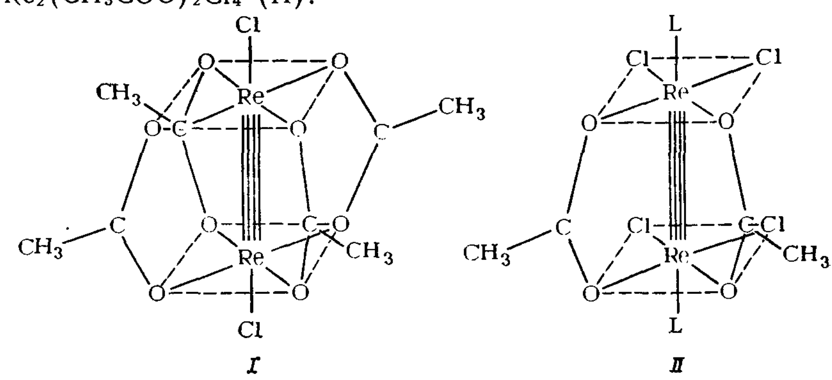
7.4.6. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ

В соединениях типа Y—A—X природа связи A—Y оказывает влияние на характер связи A—X и свойства лиганда X. Это явление, называемое взаимным влиянием лигандов [44], заключается в конкуренции лигандов Y и X за электроны центрального атома A. Суть его можно качественно объяснить на основе законов электростатики: чем сильнее лиганд Y оттягивает на себя электроны атома A, тем в меньшей степени способен к этому X.

Обычно проявление взаимного влияния лигандов изучают в рядах соединений типа YAX_n, в которых изменяется только лиганд Y. Чем более ковалентна связь Y—A (т. е. чем меньше лиганд оттягивает электроны от атома), тем больше ионность связей A—X (т. е. лиганды X сильнее оттягивают электроны). Увеличение ионности связи A—X проявляется в возрастании как межатомного расстояния A—X, так и отрицательного заряда на атомах лиганда X. Последнее можно проследить с помощью рентгеноэлектронных спектров, так как при этом наблюдается уменьшение значений энергий связи внутренних электронов атомов лигандов X.

Для иллюстрации этих общих положений рассмотрим [44] ряд соединений от $SnCl_4$ до $Sn(CH_3)_4$. Каждая замена Cl на CH_3 эквивалентна введению в соединение более ковалентной связи, поскольку метильная группа CH_3 оттягивает от атома Sn электроны слабее, чем Cl. В результате при переходе от $SnCl_4$ к $Sn(CH_3)_4$ наблюдаются следующие изменения энергий связей: значение Sn3*d* уменьшается (уменьшается положительный заряд атома Sn); уменьшаются значения C1*s* и Cl2*p* (увеличивается отрицательный заряд на атомах C и Cl). Это сопровождается ростом межатомных расстояний Sn—C и Sn—Cl (табл. 7.8).

Влияние лиганда на другие лиганды X в соединениях зависит от взаимного положения лигандов Y и X, как это видно на примере соединений состава $Re_2(CH_3COO)_4Cl(I)$ и $Re_2(CH_3COO)_2Cl_4$ (II):



Связь Re—Re является предельно ковалентной, и поэтому связи других лигандов с атомами Re должны быть заметно ионными. Это проявляется, однако, в гораздо большей степени для атомов Cl, расположенных вдоль связи Re—Re (*транс*-координата), чем для атомов Cl, расположенных перпендикулярно к связи Re—Re (*цис*-координата); для соединения I значение

Таблица 7.8. Межатомные расстояния R (нм) и энергии связи (эВ) в соединениях олова

Соединение	*R*(Sn—C)	C1*s*	*R*(Sn—Cl)	Cl2*p*	Sn3*d*
$SnCl_4$	—	—	0,2281	206,19	494,92
$MeSnCl_3$	0,2105	290,98	0,2306	205,52	494,06
Me_2SnCl_2	0,2109	290,42	0,2327	204,96	493,21
Me_3SnCl	0,2108	289,92	0,2354	204,49	492,27
Me_4Sn	0,2134	289,47	—	—	491,48

Cl2p равно 198,2 эВ и расстояние R(Re—Re) = 0,252 нм, а в соединении II Cl2p равно 199,3 эВ и R(Re—Re) = 0,238 нм [45].

Отмеченное явление — преимущественное направление взаимного влияния лигандов по *транс*-координате — общая закономерность для соединений переходных элементов (в этом смысле говорят о «*транс*-влиянии»).

7.5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Рентгеноэлектронная спектроскопия является одним из важнейших физических методов исследования поверхности. Обширные работы в этом направлении проводятся как в нашей стране, так и за рубежом. В этой области ежегодно публикуются сотни работ. Более подробное знакомство с этим важнейшим направлением современной науки можно почерпнуть из монографий [7, 8]. В настоящем обзоре возможности рентгеноэлектронного метода при изучении поверхности твердых тел будут продемонстрированы на примерах исследования адсорбции, катализаторов, поверхности природного золота, окисления сплавов, изломов сплавов.

7.5.1. АДСОРБЦИЯ

При изучении адсорбции рентгеноэлектронную и фотоэлектронную спектроскопии применяют для установления природы адсорбированных продуктов и характера электронного взаимодействия между адсорбированной молекулой и поверхностью твердого тела.

Первая проблема — идентификация продуктов адсорбции — вызвана тем обстоятельством, что адсорбированные молекулы вступают в различные реакции с поверхностью твердого тела, в результате чего возможно образование нескольких продуктов в зависимости от условий адсорбции (см., например, [46]).

На рис. 7.9 приведены линии N1s для продуктов адсорбции NO на металлическом никеле. Адсорбция осуществлялась при разных условиях (линии *1*—*4*). Почти в каждом спектре есть максимумы N1s со следующими значениями энергий (эВ): I — 397,5; II — 399,5; III — 402,5 и IV — 405,1. Эти максимумы на основе данных для различных стандартов отнесены: I — к нитридной форме Ni—N, т. е. к атому азота, связанному с атомом Ni на поверхности примерно такой же связью, что и связь Ni—N в нитриде Ni; II — к угловой форме NiNO, т. е. молекула NO адсорбирована атомом Ni, причем угол NiNO меньше 180°; III — к линейной форме NiNO; IV — к абсорбированной молекуле N_2O.

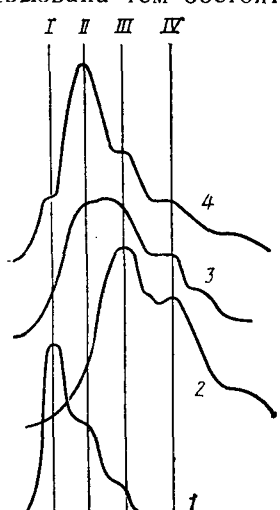


Рис. 7.9. Спектры N1s продуктов адсорбции NO (I—IV) при 290 К (*1*, *2*) и 80 К (*3*, *4*) на неокисленной (*1*, *4*) и окисленной (*2*, *3*) поверхности никеля

Таким образом, при адсорбции NO на Ni возможны следующие процессы: а) распад молекулы NO на атомы N и O и реакция атомов N и O с поверхностью металлического Ni с образованием нитридов и оксидов Ni при комнатной температуре на неокисленной поверхности Ni (кривая *1*); на окисленных поверхностях диссоциация молекулы на атомы подавлена; б) адсорбция молекулы NO в угловой форме; процесс особенно интенсивен при низкой температуре (кривые *3* и *4*); в) адсорбция молекулы NO в линейной форме (кривые *3* и *2*); г) превращение молекулы NO в N_2O в результате поверхностных реакций; процесс особенно интенсивен на окисленной поверхности Ni при комнатной температуре (кривая *2*).

Этот пример довольно надежно демонстрирует сложный характер адсорбции. Эти процессы зависят от природы металла, условий адсорбции, а в случае монокристаллов — также и от плоскости монокристалла металла [47]. Применение фотоэлектронной спектроскопии позволяет определить [7, 8] изменение электронного строения молекул после адсорбции.

7.5.2. ПОВЕРХНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ

Рентгеноэлектронный метод позволяет определять химический состав поверхностно-активной фазы катализатора, т. е. находить взаимосвязь между составом поверхности и активностью катализатора, изучать взаимодействие катализатора с носителем, зависимость поверхностного состава катализатора от температуры и других условий реакции, процессы образования активного поверхностного слоя, отравления катализаторов и др. Из многообразия опубликованных результатов выбраны следующие примеры: различия состава поверхности и объема, корреляция поверхностного состава и каталитической активности, изменение поверхностного состава катализатора после химической реакции.

Поскольку катализ проходит на поверхности, то определение поверхностного состава исходного катализатора является начальным этапом для большинства рентгеноэлектронных исследований катализаторов. Как правило, поверхностный состав катализаторов даже до реакции заметно отличается от объемного состава. В качестве примера [48] приведены данные для состава поверхности и объема цеолитного катализатора (табл. 7.9).

Обогащение поверхности цеолитных катализаторов переходными элементами обнаружено не только для Rh, но также для

Таблица 7.9. Относительное содержание элементов на поверхности катализатора*

Состояние поверхности	Na	Al	Si	O	Rh
До нагревания	0,18	0,46	1,0	1,8	0,047
После нагревания **	0,31	0,48	1,0	1,9	0,050
(Объем)	0,80	0,80	1,0	1,0	0,010

* Содержание Si принято за единицу.
** При 475 К в течение 18 ч.

Cu, Co, Fe. На ее состав большое влияние часто оказывают небольшие добавки [49].

Следующий этап после определения состава поверхности катализатора — поиск взаимосвязи между поверхностным составом и каталитической активностью. Нередко эта взаимосвязь носит сравнительно простой характер. Например, при рентгеноэлектронном исследовании катализатора Ni—Zr—H, где содержание Ni на поверхности зависит от времени термической обработки, обнаружено увеличение каталитической активности с ростом содержания Ni на поверхности. Столь простая корреляция обнаружена также для сплава PdRh, который катализирует дегидрирование циклогексана: каталитическая активность пропорциональна содержанию Rh на поверхности. Нередко, однако, образование активной фазы на поверхности катализатора происходит в сравнительно узком интервале изменений концентрации одного из компонентов.

Для понимания механизма катализа очень важно сравнить состав поверхности до и после каталитической реакции. На рис. 7.10 показано изменение состава катализатора $Ni_3Co_5FeBiPK_{0,1}Mo^{12}O_{52,5}—SiO_2$ после каталитического окисления пропилена [50]. Наблюдаемые изменения связаны в этом случае именно с протеканием реакции, а не с повышением температуры.

Рентгеноэлектронные спектры весьма полезны также при изучении [51] изменения состава поверхности цеолитных катализаторов с Ni и Cu при их реакциях с водородом и кислородом. Воздействие водорода ведет к диффузии атомов Ni и Cu на поверхность, где они образуют сплав. При обработке катализатора

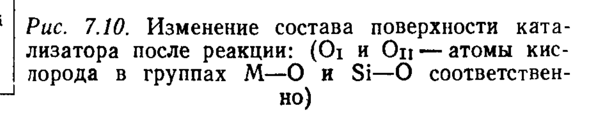
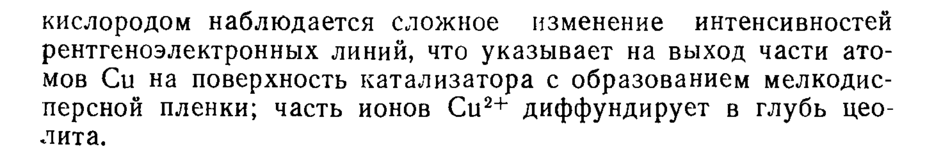


Рис. 7.10. Изменение состава поверхности катализатора после реакции: (O_I и O_{II} — атомы кислорода в группах M—O и Si—O соответственно)



кислородом наблюдается сложное изменение интенсивностей рентгеноэлектронных линий, что указывает на выход части атомов Cu на поверхность катализатора с образованием мелкодисперсной пленки; часть ионов Cu^{2+} диффундирует в глубь цеолита.

7.5.3. ПОВЕРХНОСТЬ ПРИРОДНОГО ЗОЛОТА

Месторождения природного золота различаются по типу — в рудных месторождениях золото включено в виде частиц и жил в породу (например, в кварц), а в россыпных месторождениях оно находится в виде мелкого золотого песка. Россыпные месторождения (россыпи) возникли в результате переноса золота из рудных месторождений реками и ручьями. Содержание золота в породе невелико: его почти в миллион раз меньше, чем породы. В связи с этим необходимо обогащение, т. е. получение концентратов с повышенным содержанием золота. Один из важнейших способов обогащения при добыче рудного золота — флотация. Очень важная часть молекулы флотационного реагента — функциональная группа, которой молекула закрепляется на поверхности золота. Чтобы правильно подобрать флотационный реагент, нужно знать состав поверхности золота в различных месторождениях. Эта задача была решена с помощью рентгеноэлектронного метода [52].

Природное рудное и россыпное золото содержит серебро от долей процента до 50%. Серебро является вторым важным компонентом природного золота. Рентгеноэлектронные исследования образцов показали, что поверхность рудного золота обогащена серебром: содержание серебра на поверхности может быть в несколько раз выше, чем в объеме. Рентгеноэлектронные измерения зависимости состава от глубины (с помощью ионного травления) показали, что толщина поверхностного слоя с повышенным содержанием серебра составляет около 0,005—0,01 мкм. Напротив, в образцах россыпного золота на поверхности больше золота, чем в объеме, причем иногда на поверхности вообще нет серебра, хотя в объеме его может быть до 10%. Толщина слоя, обедненного серебром, составляет несколько микрометров.

Для проверки различных гипотез, объясняющих различия поверхностного и объемного состава природного золота, были проведены модельные эксперименты. Увеличение содержания серебра на поверхности рудного золота связано с окислением: серебро в отличие от золота легко окисляется и поэтому диффундирует на поверхность. Как показали модельные эксперименты, образование тонкой поверхностной пленки с повышенным содержанием серебра можно вызвать искусственно на образцах золото-серебряных сплавов, нагревая их на воздухе при 100—130 °С несколько часов.

Уменьшение содержания серебра на поверхности россыпного золота связано с вымыванием и механическим удалением серебра с поверхности при переносе частиц россыпного золота в ручьях и реках. Действительно, если сплав Au—Ag поместить в проточную дистиллированную воду, содержащую крупинки кварца, то через 100 ч содержание серебра на поверхности модельного образца резко уменьшится.

Большую концентрацию атомов серебра на поверхности рудного золота необходимо учитывать при подборе флотационных реагентов.

7.5.4. ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ

Процессы окисления сплавов играют важную роль в промышленности и повседневном обиходе. Явления коррозии, отжига, получения многих материалов связаны с окислением металлов и сплавов. Рентгеноэлектронная спектроскопия полезна для изучения первичных процессов адсорбции кислорода на поверхности, перераспределения концентрации элементов на поверхности сплава.

Остановимся на зависимости состава оксида на поверхности сплава от состава сплава в объеме. Для простоты рассмотрим двойные сплавы АВ на примере сплава Co—Hf [53].

В начале окисления при низких температурах или малых временах окисления сплава АВ происходит преимущественное окисление того элемента, у которого теплота образования оксида больше. Этот начальный процесс протекает следующим образом. На поверхности сплава адсорбируется кислород. Обычно кислород слабо диффундирует внутрь сплава — чаще атомы металла переходят из сплава в слой адсорбированного кислорода с образованием оксидов. Если теплота образования оксида у элемента А больше, чем у В, то на поверхности образуется смешанный оксид, где содержание элемента А больше, чем В. На рис. 7.11, *а* в качестве примера приведены рентгеноэлектронные данные для сплава Co—Hf в начальной стадии окисления; отношение концентраций Co/Hf на поверхности меньше, чем в объеме, потому что теплота образования HfO_2 больше, чем Co_2O_3.

Во второй стадии процесса окисления, когда у поверхности сплава уже образовался слой оксидов, существенную роль играет подвижность ионов А и В в слое оксидов, поскольку она определяет скорость роста оксида. Есть два механизма роста пленки оксидов. По первому механизму ионы А и В диффундируют из слоя оксидов в поверхностный слой адсорбированного кислорода; в образовавшиеся вакансии переходят катионы А или В из более глубокого слоя оксида, пока вакансия не дойдет до нижней границы оксид — сплав. Здесь вакансии катионов в оксиде заполняются атомами из сплава, т. е. происходит окисление сплава. Таким образом оксид растет у границы окис-

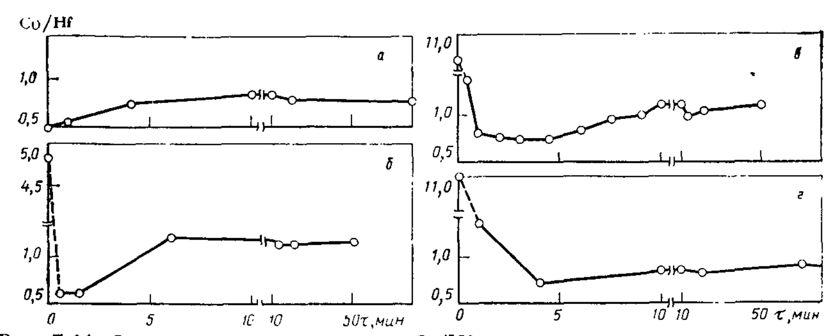


Рис. 7.11. Относительное содержание Co/Hf в поверхностном слое окисленного сплава Co—Hf при разных временах окисления:
а — несколько дней (комнатная температура); *б* — 10 мин (350 °С); *в* — 20 мин (350 °С); *г* — 30 мин (350 °С)

ления пленка — сплав, а самый верхний поверхностный слой оксида обогащается элементом с большей подвижностью (большим коэффициентом диффузии).

По второму механизму роста пленки оксида атомы сплава переходят в оксид и диффундируют через него до поверхности, где происходит окисление этих атомов. Оксид растет у границы оксид — кислород, а самый верхний поверхностный слой оксида обогащается элементом с большей подвижностью.

Таким образом, в обоих случаях поверхностный слой оксида обогащается элементом с большей подвижностью. В случае сплава Hf—Co подвижность ионов Co в слое оксидов HfO_2 и Co_2O_3 выше, чем у Hf, поэтому в процессе нагревания происходит обогащение поверхности кобальтом (см. рис. 7.11, *б*—*г*).

Знание законов формирования верхней пленки оксидов необходимо для получения поверхностного слоя, обладающего нужными коррозионными, прочностными, каталитическими или другими свойствами. Состав верхней пленки оксидов представляет также интерес для гранульной металлургии. В гранульной металлургии детали получают спеканием маленьких металлических гранул, которые образуются при распылении сплавов или металлов в воздухе или другом газе. В связи с высокой температурой поверхность успевает окислиться, хотя расплавленная капля сплава находится лишь незначительное время в контакте с кислородом. Состав верхней оксидной пленки влияет на процессы спекания гранул под давлением, так как от этого зависят процессы диффузии между гранулами. Рентгеноэлектронная спектроскопия успешно применяется для исследования всех этих явлений.

7.5.5. ПОВЕРХНОСТЬ ИЗЛОМА СПЛАВОВ

При исследовании поверхностей излома обычно применяют Оже-спектроскопию. Основное преимущество Оже-спектроскопии при таких исследованиях по сравнению с рентгеноэлек-

тронной спектроскопией заключается в том, что можно исследовать небольшие участки поверхности, отдельные зерна. Однако электронный луч может изменить первоначальный состав поверхности. Например, было показано [8, с. 137], что сегрегацию сурьмы на изломе стального образца можно обнаружить только при начальном сканировании энергий непосредственно возле линии Sb. Если электронный луч находится в исследуемой точке, то сурьма диффундирует из этой точки, и уже повторная съемка Оже-спектра не даст доказательств сегрегации сурьмы. В то же время рентгеноэлектронная спектроскопия позволила надежно зафиксировать сегрегацию Sb (до 10%) на изломе стали, содержащей 0,12% Sb. Таким образом, рентгеноэлектронная спектроскопия дает возможность изучения химической природы соединений, сегрегирующих на поверхности.

В качестве примера исследований поверхности излома рассмотрим некоторые результаты работ [54, 55]. Исследование изломов стали 37ХН3 после различных термических обработок указывает на сегрегацию сурьмы и хрома. Добавки Mo резко уменьшают сегрегацию сурьмы на изломе. На изломах стали 30ХГСА и хромистых сталях с 5% Cr после различных режимов отпуска обнаружена сегрегация элементных Si и P, содержание которых на изломе на два порядка выше, чем в объеме. Хром и марганец находятся на границах зерен излома в виде карбидов.

7.6. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Siegbahn K. e. a.** ESCA applied to free molecules. Amsterdam, North-Holland, 1969. 232 p.
2. **Зигбан и др.** Электронная спектроскопия. Пер. с англ./Под ред. И. Б. Боровского/. М., Мир, 1971. 271 с.
3. **Вовна В. И., Вилесов Ф. И.** — В кн.: Успехи фотоники, № 5. Л., Изд-во ЛГУ, 1975, с. 3—149.
4. **Нефедов В. И.** Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М., Химия, 1984. 255 с.
5. **Нефедов В. И.** — Электронные уровни химических соединений. М., ВИНИТИ, 1975. 176 с.
6. **Немошкаленко В. В., Алешин В. Г.** Электронная спектроскопия кристаллов. Киев, Наукова думка, 1983. 288 с.
7. **Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. А.** Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. М., Наука, 1981. 213 с.
8. **Нефедов В. И., Черепин В. Т.** Физические методы исследования поверхности. М., Наука, 1983. 296 с.
9. **Siegbahn K.** — Electron spectroscopy a. molecular structure. Preprint Uppsala University, 1975, N 909. 72 p.
10. **Нефедов В. И.** — Поверхность, 1982, т. 1, № 1, с. 3—21.
11. **Hofmann S.** — Surf. Interface Anal., 1980, v. 2, N 2, p. 148—160.
12. **Hofmann S., Sanz J. H.** — Ibid., 1984, v. 6, N 2, p. 78—81.
13. **Schwarz S. A. e. a.** — J. Vac. Sci. Techn., 1978, v. 15, N 2, p. 227—230.
14. **Etzkorn H. W., Kirschner J.** — Nucl. Instr. Methods, 1980, v. 168, N 1/3, p. 395—398.
15. **Hofmann S.** — Talanta, 1979, v. 26, N 8, p. 665—673.
16. **Ho P. S., Lewis J. E.** — Surf. Sci., 1976, v. 55, N 1, p. 335—448.
17. **Palacio C., Martinez-Duart J. M.** — Thin Solid Films., 1983, v. 105, N 1, p. 25—32.
18. **Tougard S., Ignatiev A.** — Surf. Sci., 1983, v. 129, N 2/3, p. 355—365.
19. **Tougard S., Ignatiev A.** — Ibid., 1983, v. 124, N 2/3, p. 451—460.
20. **Pijolat M., Hollinger G.** — Ibid., 1981, v. 105, N 2, p. 114—128.
21. **Gadzuk J. W.** — Solid State Communs., 1974, v. 15, p. 1011—1016.
22. **Gadzuk J. W.** — Phys. Rev. B, 1974, v. 10, p. 5030—5044.
23. **Goldberg S. M., Fadley C. S., Kono S.** — J. Electron Spectrosc., 1981, v. 21, N 4, p. 285—363.
24. **Kambe K.** — Surf. Sci., 1979, v. 86, p. 620—630.
25. **Liebsch A.** — In: Photoelectron a. electronic properties of surface. Chichester etc., J. Willey, 1978, p. 167—192.
26. **Hermannson J.** — Solid State Communs., 1977, v. 22, N 1, p. 9—12.
27. **Scheffler M., Kambe K., Forstmann F.** — Ibid., 1978, v. 25, N 2, p. 93—100.
28. **Jakobi K. e. a.** — Ibid., 1977, v. 22, N 1, p. 17—20.
29. **Nyberg G. L., Richardson N. V.** — Surf. Sci., 1979, v. 85, N 2, p. 335—352.
30. **Richardson N. V., Lloyd D. R., Quinn C. M.** — J. Electron Spectrosc., 1979, v. 15, p. 177—189.
31. **Horn K., Bradshaw A. M., Jakobi K.** — Surf. Sci., 1978, v. 72, N 4, p. 719—732.
32. **Horn K., Bradshaw A. M., Jakobi K.** — J. Vac. Sci. Techn., 1978, v. 15, p. 575—579.
33. **Shirley D. A. e. a.** — Phys. Scripta, 1977, v. 16, N 5/6, p. 398—413.
34. **Apai G. e. a.** — Phys. Rev. Lett., 1976, v. 37, N 22, p. 1497—1500.
35. **Smith R. J., Anderson J., Lapeyre G. J.** — Ibid., 1976, v. 37, N 16, p. 1081—1084.
36. **Davenport J. W.** — Ibid., v. 36, N 16, p. 945—949.
37. **Bare S. K. e. a.** — Surf. Sci., 1982, v. 120, N 2, p. 367—375.
38. **Rieger D., Schnell R. D., Steinmann W.** — Ibid., 1984, v. 143, N 1, p. 157—176.
39. **Miranda R. e. a.** — Ibid., v. 139, N 2, p. 430—440.
40. **Trenary M. e. a.** — Ibid., 1983, v. 124, N 2/3, p. 555—562.
41. **Нефедов В. И.** — Коорд. химия, 1978, т. 4, № 9, с. 1283—1291.
42. **Teterin Yu. A., Kulakov V. M., Bayev A. S.** — Phys. Chem. Miner., 1981, v. 7, p. 151—159.
43. **Нефедов В. И.** — Коорд. химия, 1975, т. 1, № 2, с. 291—318.
44. **Нефедов В. И., Гофман М. М.** Взаимное влияние лигандов в химических соединениях. М., ВИНИТИ, 1978, с. 29—30.
45. **Nefedov V. I. e. a.** — Inorg. Chim. Acta, 1980, v. 45, p. L49—50.
46. **Carley A. F. e. a.** — J. Catal., 1979, v. 60, p. 385—393.
47. **Zhdan P. A. e. a.** — Ibid., p. 93—99.
48. **Anderson S. L. T., Seurrell M. S.** — Ibid., v. 59, p. 340—356.
49. **Шульга Ю. М. и др.** — ЖФХ, 1975, т. 49, с. 2976—3029.
50. **Prasado Rao T. R. S., Menon P. G.** — J. Catal., 1978, v. 51, p. 64—71.
51. **Слинкин А. А. и др.** — Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 3, с. 754—759.
52. **Nefedov V. I. e. a.** — Phys. Chem. Miner., 1982, v. 8, p. 193—196.
53. **Фидлер Р., Луиин В. В., Нефедов В. И.** — Поверхность, 1984, № 7, с. 87—91.
54. **Шабанова И. Н. и др.** — Физ. метал. металловед., 1976, т. 42, с. 318—322.
55. **Шабанова И. Н., Трапезников В. А.** — В кн.: Физика и электроника твердого тела. Ижевск, Изд-во, Удмуртск. ун-та, 1977, вып. 2, с. 191—200.

X-RAY PHOTOELECTRON STUDY OF CHEMICAL COMPOUNDS AND MATERIALS

V. I. Nefedov

Summary

Physical backgrounds of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are described and the application of this method to investigations of chemical bonding and solid surfaces is considered. The chemical shift ΔE of binding energies of the inner-level electrons in a studied compound as compared to the standard and the intensity of photoelectrons emitted during the ionization of a given level are the principal measured parameters in XPS.

The magnitude of the chemical shift is a linear function of the effective atomic charge and is additive with respect to chemical bonds of the studied atom with its neighbors. The ΔE value increases with the oxidation degree and is approximately constant for an atom in a certain functional group. This allows the determination of the oxidation degree and the identification of functional groups. Examples are given for the XPS investigations of the oxidation states of platinum, the mode of ligands coordination in coordination compounds, the charge of NO group in nitrosyls, and the mutual influence of ligands.

The intensity of photoelectrons emitted from a specimen is proportional to the concentration of a given element. This enables the monitoring of the surface chemical composition of solids, the investigation of depth-composition prifiles using angular dependences of photoemission or layer-by-layer ion etching, and the determination of thicknesses of super-thin films. Examples for the application of XPS in the studies of adsorption, catalysis, oxidation and fracture surfaces of alloys, and the surface composition of native gold are presented.

Научное издание

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Современные проблемы 1986

Под общей редакцией акад. Я. М. Колотыркина

Редактор
Г. И. БЕЛАН
Художественный редактор
К. К. ФЕДОРОВ
Технический редактор
Н. Ю. БЕЛЯКОВА
Корректор
Н. А. ИВАНОВА

ИБ № 2185

Сдано в наб. 14.05.86.
Подп. в печ. 20.08.86. Т 18608.
Формат бумаги 60×90$^{1}/_{16}$.
Бумага тип. № 1.
Гарн. литературная.
Печать высокая.
Усл. печ. л. 16,50. Усл. кр.-отт. 16,50.
Уч.-изд. л. 17,87.
Тираж 3200 экз. Заказ № 325.
Цена 3 р. Изд. № 3163.

Ордена «Знак Почета»
издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2

Московская типография № 11
Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии
и книжной торговли
113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1